

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE
UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie
und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mit-
wirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD

(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**

Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

- | | | |
|---|----|--|
| <i>Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, und dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt.</i> | | |
| Radczewski, O. E., und H. Richter (Berlin-Dahlem), Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kieselsäuresolen (mit 9 Abb.) | 1 | |
| <i>Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin-Reinickendorf.</i> | | |
| Mahl, H. (Berlin-Reinickendorf), Elektronenstrahlschäden bei übermikroskopischen Untersuchungen an Zellulosefasern (mit 7 Abb.) | 7 | |
| <i>Aus dem Zentrallaboratorium für Nachrichtentechnik der Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt.</i> | | |
| Müller, H. G. (Berlin-Siemensstadt), Anomale Änderungen physikalischer Eigenschaften beim heterogenen Zerfall übersättigter Fe-Ni-Cu-Legierungen (mit 7 Abb.) | 11 | |
| <i>Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).</i> | | |
| Balarew, D. (Sofia, Bulgarien), Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, IV | 19 | |
| <i>Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).</i> | | |
| Balarew, D. (Sofia, Bulgarien), Die Grenzen der Kossel'schen Theorie des Kristallwachstums | 23 | |
| <i>Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).</i> | | |
| Bredée, H. L., und J. de Booy (Breda, Holland), Die technische Bedeutung der Strukturviskosität der Viskose (mit 2 Abb.) | 24 | |
| <i>Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien und der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie, Breda (Holland).</i> | | |
| Hermans, P. H., O. Kratky und R. Treer , Röntgenspektrographische Verfolgung des Orientierungsvorganges beim Dehnen isotroper Zellulosefäden (mit 8 Abb.) | 30 | |
| <i>Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).</i> | | |
| Hermans, P. H. (Breda-Ginneken, Holland), Über Feinbau und Deformationsmechanismus der Hydratzellulose. XVII. Über den Verlauf der Orientierung als Funktion des Dehnungs- u. Quellungsgrades (mit 2 Abb.) | 38 | |
| <i>Aus dem Institut für Scientific and Industrial Research of the Imperial University, Osaka (Japan).</i> | | |
| Kubo, T. (Sakai-shi near Osaka, Japan), Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, VIII. Über die Umwandlung der mit verschiedenen Verbindungen behandelten Hydratzellulose in natürliche Zellulose (10 Abb.) | 41 | |
| <i>Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.</i> | | |
| Erbring, H., und H. Peter (Leipzig), Zur Kenntnis des Lignins (mit 15 Abb.) | 47 | |
| Buchholcz, J. (Budapest, Ungarn), Schichtweise Diffusion und Sedimentation von Jodgelatine-Gel (mit 7 Abb.) | 72 | |

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

- Angelescu, E., und T. Manolescu** (Bukarest, Rumänien), Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, VII. Die Viskosität von Seifenlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Phenol (mit 8 Abb.) 75

Aus der Abteilung Industrie der Siemens-Schuckert-Werke A.G. und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt.

- Riedel, G., und H. Ruska** (Berlin), Übermikroskopische Bestimmung der Teilchenzahl eines Sols über dessen aerodispersen Zustand (mit 20 Abb.) 86

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Zentrallaboratorium der Aschaffenburg Zelloffwerke Aktiengesellschaft, Pirna.

- Höpner, Th.** (Pirna), Gegenwartsprobleme

- der Holzchemie. II. Chemische Beziehungen zwischen Lignin- und Kohlehydratanteil 96

Referate:

- I. Grenzschnittforschung 107
II. Film- und Fadenforschung 108
III. Kolloidforschung 109
IV. Methoden, Apparate und Analyse 111
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 112
VI. Biochemie und Medizin 115
VII. Technische Kolloidforschung 116

Bücherbesprechungen:

- Bijvoet, I. M., N. H. Kolkmeijer und C. H. Mac Gillavry**, Röntgenanalyse von Kristallen, Deutsche, umgearbeitete Ausgabe 120
Notizen 120

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

- Ekwall, P.**, Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen. V. Die Hydrolyse des Natriumkaprinats.
Krczil, F., Über die Verwendung von aktiven Stoffen zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen.
Meyer, Karl A. G., Neue Arbeiten über Aerosole 1939—1940 (Staub, Rauch, Nebel).
Dobrowsky, Alfred, Über die Darstellung der Stabilität kolloider Systeme durch Isochronen und einige Beobachtungen an SiO_2 -Solen.
Höppler, F., Drucklysoorption.
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua V. Viskosität und Molekulargewicht.
Küntzel, A., Bemerkung zur Theorie der mineralischen Gerbung.
Lüppe-Cramer, Zu den Vorgängen bei der Solariation und der Reifungskeim-Anätzung.
Procopiu, Stefan, Die longitudinale Depolarisation des Lichtes in Suspensionen von kristallinen Partikeln und Suspensionen.
Beischer, D., Neuere Methoden zur Erforschung der Struktur kolloider Systeme.
Stuart, H. A., Über die molekulare Struktur von Flüssigkeiten.
Stuart, H. A., Über die Bestimmung der Größe und Form, sowie der Anisotropie von submikroskopischen Teilchen (Kolloiden und Makromolekülen) mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung.
Schmidt, W. J., Ermittlung der Grundtextur von Gelen an Hand der Doppelbrechung.
Manegold, Erich, Zur Systematik der Gele.
Fricke, R., Über die Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften.
Hofmann, U., A. Ragoss und F. Sinkel, Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes.
Stauff, J., Struktur von Seifensolen.
Wöhlisch, E., Morphologie und Mechanik der Muskelfaser.
Weber, H. H., Elastische Nachwirkungen am Skelett-Muskel und kinetische Elastizität.
Küntzel, A., Die Struktur der Kollagenfaser.
Elöd, E., Struktur der Wollfaser.
Kohlschütter, H. W., Die Strukturbeziehungen zwischen Salzen und amorphen Hydroxyden 3-wertiger Metalle.
Ullrich, H., Über Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen.
Pfeiffer, Hans H., Experimentelle Beiträge zur leptonischen Struktur undifferenzierten Protoplasmas.
Kiessig, H., Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Seifenlösungen.
Steurer, Erwin, Der Einfluß von Assoziation und Solvation beim Aufbau von Zelluloselösungen.
Rummel, Theodor, Über Oberflächenerscheinungen von isolierenden Flüssigkeiten unter dem Einfluß elektrischer Gasentladungen.
Philippoff, W., Mechanische Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Beziehung zur Struktur.
v. Hahn, F.-V., Über einen Alterungseffekt bei Hühnereiweiß.
Hüttig, G. F., Struktur von gefritteten Pulvern.
Schramm, G., Die luftgetriebene Ultrazentrifuge.
Erbring, H., und M. Takei, Assoziation und Solvation von Azetylzellulose.
Hess, K., und W. Gramberg, Farbstoffadsorption bei Zellulose und ihren Mahlprodukten.
Müller, Horst F., Die Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen.
Rossi, C., Strukturviskosität in Solen von hydrophilem Charakter, I und II.
Hermans, P. H., Deformations- und Quellungsmechanismus der Zellulosegele.

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Beihfte“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

- Berg, S.**, Untersuchungen über Korngrößen-Verteilung. | **Balarew, D.**, Der disperse Bau fester Systeme, III.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, und dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt.

Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kieselsäuresolen.

Von O. E. Radczewski und H. Richter (Berlin).

(Eingegangen am 12. Juni 1941)

Einleitung.

Bei der Synthese von Aluminiumsilikaten, wie sie in der Natur als Tonminerale auftreten und Verwitterungsprodukte z. B. der Feldspate o. ä. bilden, geht man gewöhnlich von „gemischten Gelen“ aus. Dabei zeigt sich der gegenüber der natürlichen Entstehung grundsätzliche Unterschied, daß diese Synthesen erst nach der Zuführung von Energie, also im Autoklaven bei Temperaturen über 200° möglich sind [Noll (7)], während wir nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse annehmen müssen, daß diese Minerale sich in der Natur auch bei normalen Drucken und Temperaturen bilden. Correns (5) führt diesen grundsätzlichen Unterschied darauf zurück, daß bei der natürlichen Entstehung die Einzelkomponenten, Aluminium, Silizium, in ionisiertem Zustand vorliegen, während wir bei der Synthese die Komponenten immer in Form von Gelen oder doch wenigstens von kolloiden Lösungen zusammenbringen müssen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Synthese der für das Abbinden und Erhärten des Zementes so wichtigen Kalkaluminat- und -silikathydrate, die ebenfalls meist durch Reaktion von SiO_2 -Solen und Tonerdehydraten in Kalkwasser synthetisch dargestellt werden [Richter (11)].

Um nun einerseits die Verhältnisse beim Versuch denen in der Natur möglichst anzugleichen, andererseits aber eine möglichst schnelle Reaktionsfähigkeit zu erhalten, ist es notwendig, die SiO_2 -Sole und Tonerdehydrate in äußerst reiner und wenig gealterter Form zur Reaktion zu bringen. Aus diesem Grunde wurden frisch bereitete reinste SiO_2 -Sole elektronenmikroskopisch näher untersucht und die Ergebnisse mit den bekannten Anschauungen von Brintzinger, Treadwell, Staudinger verglichen.

Darstellung der Kieselsole.

Die SiO_2 -Sole wurden durch Hydrolyse von Silizium-Tetrachlorid dargestellt. Dazu wurden 50 g SiCl_4 bei 10° C tropfenweise unter ständigem Umrühren in etwa 1 Liter destilliertem Wasser eingebracht. Die entstandene opaleszie-

rende Lösung, aus der nur geringe Mengen von Kieselsäure gelöst wurden, wurde anschließend durch Elektrodialyse von der bei der Hydrolyse entstandenen Salzsäure befreit.

Für diese Elektrodialyse kam ein Schnelldialysator nach Brintzinger (2) mit einem Nutzhalt von 1000 ccm Flüssigkeit zur Anwendung. Stündlich wurden für die Spülung durchschnittlich 6 Liter dest. Wasser verwendet. Mit Hilfe der Strömungsgeschwindigkeit dieses Spülwassers läßt sich eine stärkere Erwärmung des Sols durch den Dialysierstrom verhindern. Bei einer anfänglichen Stromstärke von 2 Ampere betrug die Temperatur des Sols etwa 30° C. Mit der Erhöhung des inneren Widerstandes durch die fortschreitende Reinigung sank sie wieder auf etwa 20° C zurück. Bereits bei einem Stromdurchgang von 0,03 Ampere und 110 Volt Netzspannung ließen sich Chlorionen mit Silbernitrat nicht mehr nachweisen. Die Elektrodialyse wurde jedoch fortgesetzt, bis der Stromdurchgang mit 0,01 Ampere nach etwa 50 Stunden einen zeitlich konstanten Endwert erreicht hatte.

Die so erhaltenen Sole waren äußerst stabil. Im Laufe von 5 Monaten konnte noch keine freiwillige Ausflockung festgestellt werden. Sie waren vollständig chlorfrei und hatten einen SiO_2 -Gehalt von 4,2 bis 6,7 g/Liter. Die Azidität wurde 5 Tage nach Beendigung der Dialyse zu $\text{pH} = 6,8$ gemessen.

Dieses Ergebnis ist bemerkenswert und steht im Einklang mit den Angaben von Kargin und Rabinowitsch (6), wonach bei der Hydrolyse von SiCl_4 meist saure Lösungen mit niedrigem pH -Wert erhalten werden. Es bestätigt sich also, daß es durchaus möglich ist, mit Hilfe der Elektrodialyse, wenn sie weit genug vorgeht, auch stark elektrolythaltige SiO_2 -Sole praktisch von diesen Verunreinigungen zu befreien.

Elektronenmikroskopische Untersuchung.

Die so gewonnenen SiO_2 -Sole wurden unter dem Übermikroskop nach Ruska und v. Borries (1) untersucht. Dazu wurde mit der Platinadel jeweils ein Tropfen des klaren Sols auf die

Kollodiummembran gebracht, die die etwa 0,07 mm weite Bohrung der Objektträgerblenden bedeckt. Nach dem Eintrocknen wurden die so beschickten Blenden in das Hochvakuum des Übermikroskops eingeschleust und dort im Elektronenstrahl untersucht. Die Herstellung der übermikroskopischen Präparate erfolgte im übrigen in bekannter Weise (Näheres siehe Radczewski, Müller, Eitel (9)).

Die Vergrößerung der elektronenmikroskopischen Bilder liegt zwischen 12000- und 39000-fach linear. Fig. 1 zeigt ein frisches Sol, das als feinkörniger Belag die Kollodiummembran bedeckt, während in Fig. 2 ein anderes in gleicher

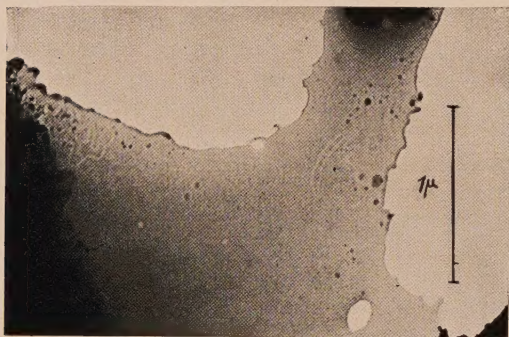


Fig. 1. (B 5990/40.) Frisches SiO_2 -Sol, $p_H = 6,80$, Cl' -frei. Vergr. 23000mal.

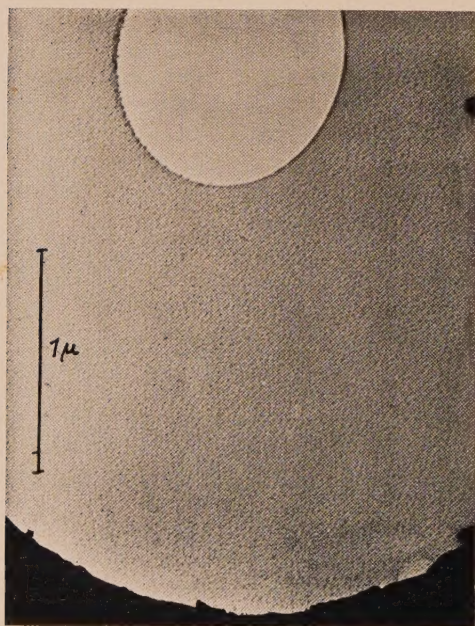


Fig. 2. (D 318/41.) SiO_2 -Sol, 1 Tag alt. Vergr. 29000mal. (Unten ein Loch in der Objektträgerfolie.)

Weise dargestelltes Sol, das einen Tag alt ist, abgebildet ist. Die Sole erweisen sich unter dem Übermikroskop als sehr feindispers. Die einzelnen Teilchen liegen an der Grenze der Sichtbarkeit und erreichen maximal eine Größe von etwa $10 \text{ m}\mu$ ($1 \text{ m}\mu = 10^{-7} \text{ cm}$). Wegen ihrer Kleinheit und geringen Massendichte haben sie nur ein relativ schwaches Absorptionsvermögen für Elektronenstrahlen und zeigen daher nur eine geringe Schwärzung auf der photographischen Platte. Durch den Einfluß des Vakuums und durch die mit starker Elektronenbestrahlung verbundene, z. T. beträchtliche Erwärmung des Präparates kann jedoch eine künstliche Alterung der Einzelteilchen eintreten, die sich in einer Vergrößerung und Kontrastierung der Teilchen bemerkbar macht und manchmal auch stäbchenartige Wachstumsformen sichtbar werden läßt, wie sie Fig. 3 zeigt. Hier haben sich offenbar während des Eintrocknens und unter den entwässernden Einflüssen des Hochvakuums im Übermikroskop die Einzelteilchen kettenartig aneinandergelagert und die auf dem Bilde sichtbaren Stäbchen gebildet.

In Fig. 4 ist ein 49 Tage altes SiO_2 -Sol abgebildet, das in feiner Verteilung offenbar aus einem Tropfen mit ganz geringer Konzentration eingetrocknet ist, während Fig. 5 stärkere Aggregationsformen desselben Sols zeigt. In ähnlicher Weise flocken die SiO_2 -Sole auch aus, wenn sie



Fig. 3. (B 6004/40.) Frisches SiO_2 -Sol, auf der Folie künstlich gealtert. Vergr. 18000mal.

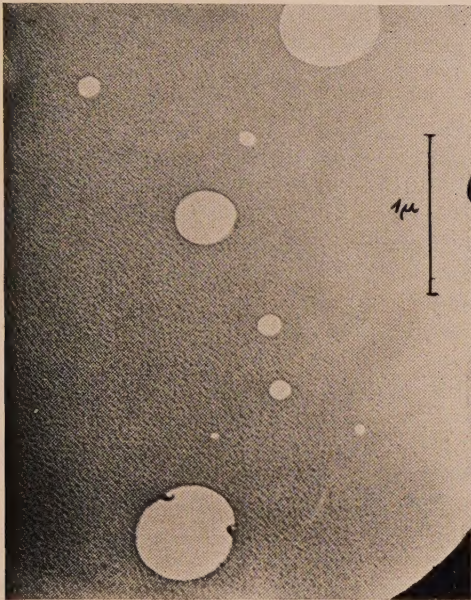


Fig. 4. (B 5989/40.) SiO₂-Sol, 49 Tage alt, feinste Teilchen. Vergr. 21000mal.

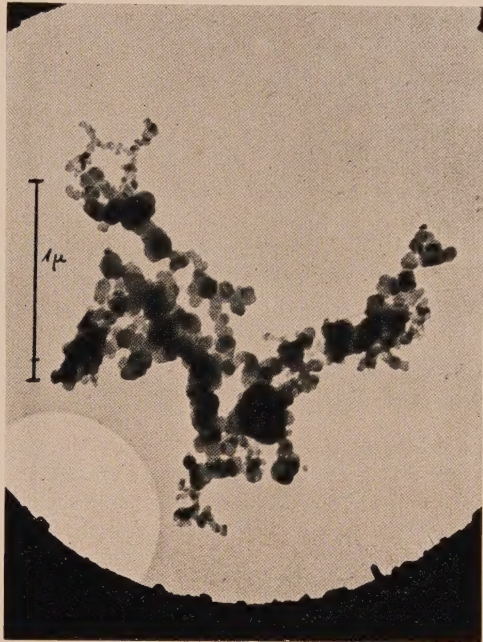


Fig. 6. (B 4225/41.) SiO₂-Sol, 12 Wochen alt, schwammartige Aggregationen. Vergr. 26000mal.



Fig. 5. (B 5996/40.) SiO₂-Sol, 49 Tage alt, künstlich gealtert. Vergr. 18000mal.

z. B. mit Aluminiumhydroxydsolen zusammengegeben werden, worauf in einer anderen Arbeit näher eingegangen wird. Weitere Alterungsformen zeigen die Fig. 6 und 7, die das gleiche Sol wie

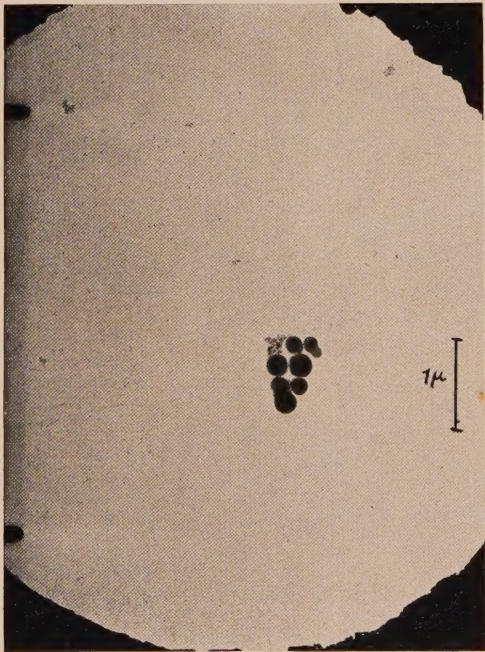


Fig. 7. (B 5210/41.) SiO₂-Sol, 16 Wochen alt, kugelige Aggregationsformen und winzige Primärteilchen. Vergr. 12000mal.

Fig. 2 nach 12 bzw. 16 Wochen darstellen. In Fig. 6 sind schwammartige Aggregationen von

hochpolymerisierten SiO_2 -Teilchen mit meist rundlicher Gestalt zu erkennen. Sie sind zuweilen kettenartig verbunden, bilden jedoch meist eine räumliche Vernetzung, die im Bilde deutlich zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu zeigt Fig. 7 einige größere kugelige Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 100 bis 250 $\text{m}\mu$, wie sie des öfteren in diesem Sol beobachtet werden. Bei genauem Betrachten erkennt man, daß die Kugeln keine glatte Oberfläche haben, sondern stechapfelartig ausgebildet sind, was darauf schließen läßt, daß es sich um lockere Aggregationsformen handelt. Die Hauptmasse der SiO_2 -Teilchen auf diesem Bild ist jedoch so klein, daß sie bei der vorliegenden Vergrößerung gerade noch als kleine Punkte zu erkennen sind. Diese Teilchen, die wir für Primärteilchen halten können, sind an wenigen Stellen zu lockeren Aggregaten zusammengeballt, so besonders in der Nähe der größeren Kugeln und rechts unten im Bild. Bemerkenswert ist ferner, daß die Teilchen selten einzeln liegen, sondern meist in Gruppen zu mehreren angehäuft sind.

Folgerungen.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß in den SiO_2 -Solen mit der Zeit eine merkliche Zunahme der Teilchengröße eintritt, obwohl makroskopisch die Sole unverändert erscheinen.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den durch andere Methoden erzielten Ergebnissen. So haben vor allem Brintzinger und Mitarbeiter (3) sowie Treadwell und König (14) das Molekulargewicht alternder SiO_2 -Sole bestimmt. Legt man diese Zahlen einer überschlagsmäßigen Berechnung der Molekulargröße zugrunde, so ergeben sich folgende Werte:

Tabelle I.

Molekulargewicht	Durchmesser
60,06	0,4 $\text{m}\mu$
156	0,6 $\text{m}\mu$
294	0,75 $\text{m}\mu$
552	0,9 $\text{m}\mu$
1500	1,3 $\text{m}\mu$
8260	2,3 $\text{m}\mu$
32870	3,6 $\text{m}\mu$

Alle diese Zahlen sind erhalten unter der Annahme einer Dichte von 2,2. Dieser Wert wurde gewählt, weil er die Dichte der reinen Opalsubstanz darstellt, die im allgemeinen noch bis zu etwa 15 Proz. Wasser enthält. Dabei ist jedoch zu bemerken, daß die wahren Dichten der Teilchen sicher niedriger sind, je nach der Menge des noch

gebundenen oder adsorbierten Wassers. Entsprechend sind dann aber auch die Werte für die Durchmesser höher. So ergibt sich z. B. für ein Teilchen mit dem Molekulargewicht 156 und der Formel $2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, der eine Dichte von 1,6 entspricht, ein Durchmesser von 0,7 $\text{m}\mu$, während ein Teilchen mit der Formel $4 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit der Dichte 1,7 ($M = 294$) einen Durchmesser von 0,82 $\text{m}\mu$ und ein solches der Formel $8 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit der Dichte 1,8 ($M = 552$) einen Durchmesser von 1,0 $\text{m}\mu$ haben würde. Mit zunehmender Polymerisation wird sich das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ weiter ändern und damit die Dichte erhöhen. Von einer Berechnung dieser Werte ist aber abgesehen, weil die daraus entstehenden Unterschiede in der Teilchengröße im Rahmen dieser grundsätzlichen Erwägungen unbedeutend sind und an der Größenordnung nicht viel ändern.

Da das Auflösungsvermögen der Elektronenmikroskope heute bei etwa 2 bis 3 $\text{m}\mu$ liegt, wird man Formeinzelheiten nur bei Teilchen feststellen können, die etwa 3—5mal größer als dieses Auflösungsvermögen sind, während die Grenze der Sichtbarkeit z. Zt. bei Teilchen von etwa 1—2 $\text{m}\mu$ angenommen werden kann.

Auf Grund dieser Erwägungen müßten also alle nur schwach polymerisierten SiO_2 -Teilchen unsichtbar sein, und ein frisches, nicht gealtertes SiO_2 -Sol dürfte auch bei stärkster Vergrößerung keine Teilchen erkennen lassen. Erst durch eine Alterung etwa bis zum Molekulargewicht 1000 würden sichtbare Teilchen entstehen. Demgegenüber sind aber schon im frischen und im 1 Tag alten SiO_2 -Sol Teilchen zu erkennen, von denen wir nicht annehmen können, daß sie bereits so stark polymerisiert sind. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt vielmehr in der Tatsache, daß es sich bei den beobachteten Teilchen um noch stark hydratisierte Komplexe handelt, die ein viel größeres Volumen haben, als sich aus dem Molekulargewicht berechnen läßt. Außer diesem gebundenen Hydrationswasser müssen wir aber auch noch chemisch nicht gebundenes, adsorbiertes Wasser annehmen, durch das das Volumen der Teilchen vergrößert wird. Hierfür sprechen auch die oben erwähnten stechapfelartigen Formen in Fig. 7 sowie die schwammartigen Aggregationen in Fig. 6.

Werden nun solche Teilchen im Hochvakuum des Übermikroskops der Elektronenbestrahlung ausgesetzt, dann kann eine mehr oder weniger weitgehende Entwässerung eintreten, die mit einer Zunahme der Massendichte verbunden ist und eine Erklärung für die oben beschriebene

Erscheinung der künstlichen Alterung während der elektronenmikroskopischen Beobachtung abgibt. Die gelegentlich dabei eintretende Bildung länglicher, mehr stabförmiger Teilchen kann man in Analogie setzen zu der Beobachtung von Staudinger (13), der kurz vor dem Gelatinieren ein relatives Längenwachstum von Kolloidteilchen feststellen konnte.

Daß in dem 16 Wochen alten Sol neben kleinen Teilchen von wenigen $m\mu$ Durchmesser auch solche mit einem Durchmesser bis zu $200 m\mu$ vorhanden sind (Fig. 6 und 7), ist eine Bestätigung dafür, daß die Molekulargewichtsbestimmung nur Mittelwerte liefert und daß sich bei der Alterung spontan ein Gemenge verschieden stark aggregierter Teilchen bildet. Dieser Vorgang wird ohne Zweifel noch durch eine mechanische Sekundärteilchenbildung unterstützt, die im Gegensatz zu der Polymerisation steht und diese überlagert. Damit hängt es auch zusammen, daß, wie aus den übermikroskopischen Bildern hervorgeht, die frischen Sole Teilchen von relativ gleicher oder ähnlicher Größe enthalten (Fig. 1 und 2) und bei der künstlichen Alterung ebenfalls Teilchen gleicher Größenordnung entstehen (Fig. 3), während mit zunehmender spontaner Alterung die Größe der Einzelteilchen immer unterschiedlicher wird, bis schließlich neben den feinen Teilchen größere Kugeln vorhanden sind, die das 100-fache an Größe erreichen können (Fig. 7).

Elektronenbeugungs- und Röntgenuntersuchung.

Um nun festzustellen, ob die beobachteten SiO_2 -Teilchen amorpher Natur sind oder in diesen Solen bereits eine beginnende Kristallisation wahrzunehmen ist, wurden von denselben Solen, die elektronenoptisch untersucht wurden, auch Elektronenbeugungsaufnahmen nach der von O'Daniel und Radczewski (8) und E. Ruska (12) angegebenen Methode gemacht. Durch einen einfachen Umbau des Übermikroskops und Ausschalten der magnetischen Spulen ist es nämlich möglich, von demselben Präparat, von dem die elektronenmikroskopischen Aufnahmen gemacht worden sind, auch Elektronenbeugungsaufnahmen anzufertigen und so einen Einblick in den Gitterbau der zu untersuchenden Substanz zu erhalten. Derartige Beugungsaufnahmen zeigen Fig. 8 und 9. Der Abstand Präparat—Platte beträgt bei diesen Aufnahmen $589,3 \pm 1$ mm, die Wellenlänge der Elektronenstrahlen wurde durch eine Eichaufnahme von Goldsol zu $0,049 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Belichtungszeit beträgt etwa 1 Sekunde.

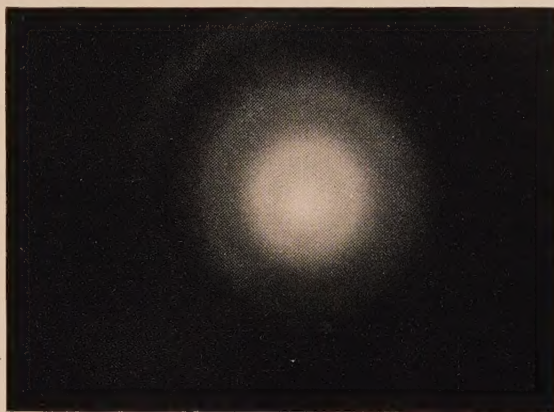


Fig. 8. (B 1506/41.) Elektronenbeugungsaufnahme von 4 Wochen altem SiO_2 -Sol (Abstand Präparat/Platte $589,3$ mm, $\lambda = 0,049 \text{ \AA}$).

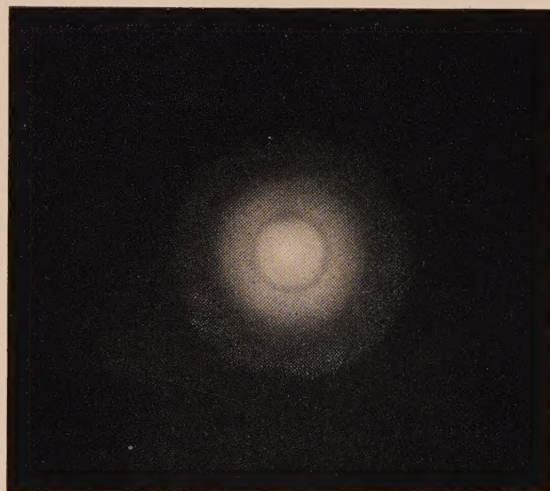


Fig. 9. (B 4250/41.) Elektronenbeugungsaufnahme von 12 Wochen altem SiO_2 -Sol.

Zum Vergleich wurde von einem frischen SiO_2 -Sol auch eine Röntgenaufnahme nach dem Debye-Scherrer-Verfahren angefertigt. Um eine Alterung und Veränderung der Kieselsäure während des Eintrocknens zum Gel zu verhindern, mußte die Aufnahme von dem frischen Sol hergestellt werden; ferner galt es, dafür Sorge zu tragen, daß während der Exposition eine Veränderung der Flüssigkeit durch den Einfluß der Röntgenstrahlung vermieden wurde. Aus diesem Grunde war eine Einrichtung vorgesehen, die es ermöglicht, daß während der ganzen Dauer der Aufnahme die Flüssigkeit durch die Kapillare des Markröhrchens kontinuierlich

hindurchströmt. Das Sol wurde mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung 20 Stunden lang belichtet, der Kameradurchmesser betrug 57,3 mm.

Alle Beugungsaufnahmen zeigen zwei breite Interferenzbänder, die den bekannten Ringen der amorphen Kieselsäure bzw. des Kieselglases entsprechen. Außerdem ist in Fig. 9 noch ein dritter Interferenzring schwach zu erkennen. Die Lage der maximalen Schwärzung ist in Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II.

	Röntgenaufnahme		Elektronenbeugungsaufnahme	
	Nr. 4221		Nr. 1506 (Fig. 8)	Nr. 4250 (Fig. 9)
	ϑ	d	d	d
1.	—	—	4,3 Å	4,1 Å
2.	14,3°	3,1 Å	—	—
3.	21,5°	2,1 Å	2,1 Å	2,0 Å
4.	—	—	1,1 Å	—

Die Intensität der Interferenzbänder nimmt von innen nach außen ab.

Die stärkste Interferenz der Elektronenbeugungsaufnahmen entspricht recht genau dem von Warren (15) bei glasiger Kieselsäure und vorher von Randall, Rooksby und Cooper (10) bei Quarzglas gefundenen Schwärzungsmaximum bei einem d -Wert von 4,32 Å. Diese Schwärzung entspricht der stärksten Linie eines Cristobalitdiagramms, die mit einem $d = 4,11$ Å von der (111)-Netzebene herrührt. Dieser Befund steht in Einklang mit der Anschauung von Warren, wonach in der glasigen Kieselsäure bereits ein kontinuierliches, nicht kristallines Netzwerk vorhanden ist, in dem jedes Si-Atom tetraederartig von je vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Neuerdings sind diese Anschauungen von Carman (4) auch auf die SiO_2 -Sole entsprechend übertragen worden.

Daß diese starke erste Interferenz bei der Röntgenaufnahme fehlt, liegt an der Aufnahmetechnik. Auffallend ist jedoch, daß hier ein Schwärzungsmaximum bei etwa 3,1 Å liegt. Für diese Interferenz können wir eine Erklärung nicht geben, auch ist ihre Deutung auf Grund der Literatur nicht möglich. Eine ebenso ungeklärte Linie mit $d = 3,7$ Å führen Maxwell und Mosley (6a) auf mögliche Verunreinigungen zurück; eine solche Deutung möchten wir für unsere Aufnahme jedoch nicht annehmen.

Die folgende Interferenz mit $d = 2,1$ Å steht mit den übrigen Aufnahmen in Übereinstimmung. Sie entspricht der (111)-Interferenz 2. Ordnung beim Cristobalit, während die 1,1-Interferenz von

Fig. 8 einer (111)-Linie höherer Ordnung zuzuordnen sein dürfte.

Ein Vergleich von Fig. 8 und 9 zeigt ferner, daß die Beugungsringe mit dem Alter des Sols merklich schärfer werden, was auf eine zunehmende Ordnung der Atome hindeutet.

Zusammenfassung.

Es werden reinste stabile SiO_2 -Sole mit einem $p_H = 6,8$ dargestellt durch Hydrolyse von SiCl_4 und anschließende Elektrodialyse. Elektronenmikroskopische Bilder dieser Sole zeigen mit zunehmendem Alter eine immer stärkere Polymerisation und Aggregation der Teilchen. Diese schwammartigen bis kugeligen Gebilde können schließlich einen Durchmesser bis etwa 200 m μ erreichen. Ferner wird der Unterschied zwischen spontaner und künstlicher Alterung aufgezeigt und der Zusammenhang der abgebildeten Teilchen mit den von Brintzinger, Treadwell u. a. bestimmten Molekulargewichten überschlagsmäßig errechnet. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung und Bestätigung der mit anderen Methoden gefundenen Ergebnisse.

Elektronenbeugungsaufnahmen der mikroskopierten Sole zeigen nur die bekannten diffusen Ringe der amorphen SiO_2 und lassen noch keine Kristallisation erkennen. Sie bestätigen die Anschauungen von Warren und Carman, daß bereits im glasigen Zustand und sogar im Sol tetraedrische Gruppierungen der Si- und O-Atome vorhanden sind. Die Interferenzringe einer von einem strömenden Sol gemachten Röntgenaufnahme stimmen nicht völlig mit den Elektronenbeugungsinterferenzen überein.

* * *

Zum Schluß wollen wir nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. W. Eitel für die Unterstützung und das rege Interesse, das er stets unserer Arbeit entgegengebracht hat, unseren besten Dank zu sagen. Ebenso danken wir Herrn Dr. O'Daniel für die Hilfe bei der Herstellung der Röntgenaufnahme und die Unterstützung bei deren Auswertung.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde ermöglicht durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, für die wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

Schrifttum.

1. B. v. Borries und E. Ruska, Siemens-Z. **20**, 217 (1940).
2. H. Brintzinger, Kolloid-Z. **66**, 183 (1934).
3. H. und W. Brintzinger, Z. anorg. u. allg. Chem. **196**, 44 (1931).

4. P. C. Carman, Trans. Faraday Soc. **36**, 964 (1940).
5. Carl W. Correns, Naturwiss. **28**, 373 (1940).
6. V. A. Kargin und A. J. Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc. **31**, 284 (1935).
- 6a. L. R. Maxwell und V. M. Mosley, Bull. Amer. Phys. Soc. **9**, Nr. 7, 13 (1934).
7. W. Noll, N. Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, Beilage-Bd. **70**, 65 (1935).
8. H. O'Daniel und O. E. Radczewski, Naturwiss. **28**, 628 (1940).
9. O. E. Radczewski, H. O. Müller und W. Eitel, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1940**, 8.
10. J. T. Randall, H. P. Rooksby und B. S. Cooper, Z. Kristallogr. **75**, 196 (1930).
11. H. Richter, Thermochemische Untersuchung der Klinkerbildung des Portlandzementes. Diss. Technische Hochschule (Berlin 1941).
12. E. Ruska, Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen im Übermikroskop. Wiss. Veröffentl. Siemens, Werkstoff-Sonderheft **1940**, 372.
13. H. Staudinger und E. Ochiai, Z. physik. Chem. **158**, 35 (1931).
14. W. D. Treadwell und W. König, Helv. chim. Acta **16**, 54 (1933).
15. B. E. Warren, Z. Kristallogr. (A) **86**, 349 (1933).

Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin-Reinickendorf.

Elektronenstrahlsschäden bei übermikroskopischen Untersuchungen an Zellulosefasern.

Von H. Mahl (Berlin).

(Eingegangen am 11. Juni 1941)

Bei der übermikroskopischen Untersuchung empfindlicher Objekte bestehen insofern Fehlermöglichkeiten, als durch die übermikroskopische Untersuchungstechnik selbst Strukturänderungen auftreten können. Solche Strukturänderungen können, abgesehen von Schädigungen durch das Vakuum, besonders durch eine von der Elektronenbestrahlung hervorgerufene Erwärmung herühren. Diese Elektronenschäden treten besonders leicht bei organischen Präparaten auf¹⁾, wie schon die ersten elektronenmikroskopischen Untersuchungen biologischer Objekte von Marton²⁾ und Krause³⁾ gezeigt haben.

Die geringe Durchdringungsfähigkeit der Elektronen für Materie zwingt uns zwar, das Objekt in so „dünner Form“ zu untersuchen, daß eine störende Absorption der Elektronen im allgemeinen nicht mehr zu erwarten ist. Es wäre nun aber verfehlt, aus der „Durchsichtigkeit“ eines Objektes bei der übermikroskopischen Beobachtung darauf zu schließen, daß das Objekt vor der Untersuchung in geeigneter Form vorgelegen hat, denn die beobachtete „dünne Form“ des Objekts kann auch als Auswirkung der ersten, schwer zu beobachtenden Elektronenbestrahlung aufgetreten sein.

Die im folgenden beschriebenen Versuche, die mit dem elektrostatischen Übermikroskop⁴⁾ bei

50 kV Strahlspannung durchgeführt wurden, befassen sich mit derartigen Elektronenschäden an Zellulosefasern, deren übermikroskopische Strukturforschung in letzter Zeit stärker in den Vordergrund getreten ist.

Für die Versuche wurde feinst gesponnene Bembergseide verwendet, die auf Anregung und Vermittlung von Herrn Jentgen im Bemberg-Forschungs-Institut hergestellt worden war. Die Faserdicke betrug etwa 3μ . Sie ist demnach viel zu dick, um selbst bei den höchsten, in der Elektronenmikroskopie zur Anwendung kommenden Strahlspannungen die Erreichung eines Durchstrahlungsbildes zu ermöglichen. Das Elektronenbild der unzerstörten Faser muß darum ein reines Konturenbild sein, wie es Fig. 1 zeigt.

Zur Erreichung dieser Aufnahme mußten gewisse Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, da bereits bei relativ schwacher Elektronenstrahlintensität starke Veränderungen in der Faser auftreten. Die Strahlintensität wurde darum so klein gewählt, daß mit der 1000fachen Vergrößerung des elektrostatischen Übermikroskops eben noch beobachtbare Bilder erzielt werden konnten. Bei einer allmählichen Steigerung der Strahlintensität auf die „normale“ etwa 100mal so große Strahldichte treten nun charakteristische Veränderungen in der Faser auf. Sie krümmt sich und bläht sich stellenweise auf (Fig. 2)⁵⁾, wobei sich geblähte Stellen oft wieder zusammenziehen.

⁵⁾ Die ersten Aufnahmen dieser Art des Verfassers wurden bereits in Jentgen's Kunstseide u. Zellwolle **23**, Heft 3, S. 77 (1941) veröffentlicht.

⁶⁾ Wie mir Herr Dr. Kuhn kürzlich mitteilte, hat er ganz ähnliche Bläherscheinungen bei seinen Untersuchungen an Zellulosefasern beobachtet.

¹⁾ Solche Elektronenschäden können natürlich unter Umständen auch bei einem verhältnismäßig widerstandsfähigen anorganischen Objekt auftreten, wie z. B. Beobachtungen von E. Kinder [Kolloid-Z. **95**, 326 (1941)] an Kochsalzkristallen zeigen.

²⁾ L. Marton, Nature (London) **133**, 911 (1934); Bull. Soc. chim. Belgique **20**, 92 (1934) u. a.

³⁾ F. Krause, Naturwiss. **25**, 817 (1937).

⁴⁾ Vgl. z. B. H. Mahl, Kolloid-Z. **91**, 105 (1940).



Fig. 1. Unzerstörte Fasern bei sehr schwacher Elektronenstrahlintensität. (Vergr. 2000:1.)



Fig. 2. Dieselben Fasern nach stärkerer Elektronenbestrahlung. (Vergr. 2000:1.)



Fig. 3. Dieselben Fasern nach sehr kräftiger Elektronenbestrahlung (Endzustand). (Vergr. 2000:1.)



Fig. 4. Durch zu starke Elektronenbestrahlung gebildete und „verschmolzene“ Fasern. (Vergr. 2000:1.)

Dies wiederholt sich mehrmals, bis die Faser einen stabilen Endzustand erreicht hat (Fig. 3). Kommen verschiedene Fasern vor Erreichung dieses Endzustandes miteinander in Berührung, so verschmelzen sie meist zu unförmigen Strängen mit vielen Knoten und Einschnürungen (Fig. 4).

Werden dagegen ins Mikroskop gebrachte Fasern gleich mit der normalen hohen Strahlintensität bestrahlt, dann verlaufen die Strukturänderungen so schnell, daß sie sich im einzelnen der Beobachtung entziehen.

Wie besonders Fig. 4 zeigt, hat sich durch die Elektronenbestrahlung nicht nur die äußere Form der Fasern geändert, sondern es sind auch starke Veränderungen im Innern der Faser aufgetreten. Die Fasern sind stellenweise „durchsichtig“ geworden, besonders an den stark geblähten Stellen. Durch die Elektronenbestrahlung muß demnach ein beträchtlicher Masseverlust aufgetreten sein. Vermutlich handelt es sich hier um ein Verdampfen von leicht flüchtigen Bestandteilen und teilweise vielleicht auch um direkte Verbrennungen im Faserinneren. In der Faser bilden sich dadurch konvex begrenzte blasige Hohlräume, die besonders deutlich an einer stärker vergrößerten Aufnahme (Fig. 5) zu erkennen sind.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß bei der übermikroskopischen Untersuchung von Zellulosefasern — das gleiche gilt selbstverständlich auch bei Faserbruchstücken, die eine gewisse höchstzulässige Dicke überschreiten — starke charakteristische Strukturänderungen durch die zur übermikroskopischen Abbildung notwendige Elektronenbestrahlung auftreten können. Dieser Befund läßt vermuten, daß ein Teil der bisher mitgeteilten Versuche über übermikroskopische Untersuchungen besonders an mechanisch zerkleinerten Zellulosefasern durch derartige Elektronenstrahlseinflüsse gefälscht ist, da bei der mechanischen Zerkleinerung der Faser, sei es nun durch Zermahlen oder durch Dünnschnitte, im allgemeinen auch große Bruchstücke auftreten, die durch Elektronenstrahlen verändert werden können. Dies gilt besonders für die Dünnschnitte, die bekanntlich nur bis zu einer Dicke von etwa 1μ mit einiger Sicherheit herzustellen sind. Diese Dicke ist aber bereits bei weitem zu groß, um Elektronenabsorption und damit Erwärmung auszuschließen⁷⁾.

⁷⁾ Es ist natürlich möglich, daß auch bei Dünnschnitten gelegentlich so dünne Stellen erhalten wer-

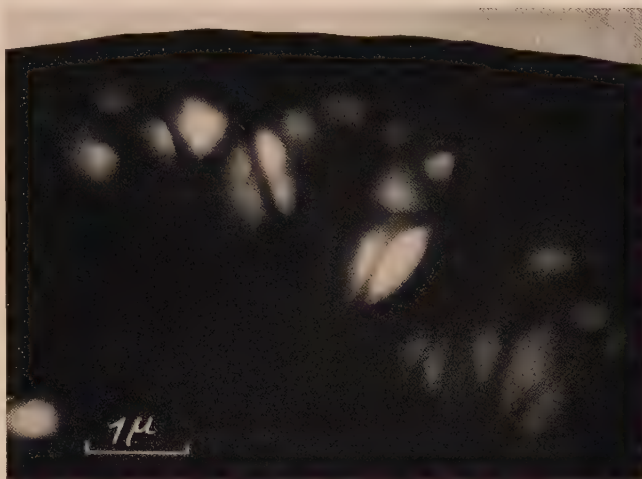


Fig. 5. „Durchsichtige“ Stelle einer durch Elektronenbestrahlung zerstörten Faser. (Vergr. 13000:1).

Es ist darum wahrscheinlich, daß z. B. die von H. Ruska⁸⁾ an derartigen Dünnschnitten beobachteten Hohlraumsysteme, die eine überraschende Ähnlichkeit in Form und Größe der einzelnen Hohlräume mit den in Fig. 5 wiedergegebenen zeigen, in gleicher Weise durch die Elektronenbestrahlung gebildet worden sind und nicht, wie Ruska annimmt, eine der Zellulosefaser eigentümliche Strukturform darstellen⁹⁾. Das gleiche gilt auch für die von Zahn¹⁰⁾ an Wollfaser schnitten beobachteten Hohlraumsysteme.

Günstigere Verhältnisse scheinen bei Fasern vorzuliegen, die z. B. in der Kugelmühle zerkleinert werden, da es unter Umständen gelingt, beim Zermahlen sehr dünne Faserbruchstücke zu erhalten. Als Beispiel ist in Fig. 6 eine Aufnahme

den, die durchsichtig sind und darum Aufschlüsse über den Feinaufbau der Zellulosefaser vermitteln können. Zur Erkennung solcher Stellen müßte der Dünnschnitt zunächst mit kleiner Elektronenintensität bei schwacher Vergrößerung nach durchsichtigen Stellen abgesucht werden. Nach Auffindung einer solchen Stelle könnte dann unter fortlaufender Kontrollbeobachtung die Strahlintensität soweit gesteigert werden, bis eine Beobachtung bei höherer Vergrößerung möglich ist. Wenn dabei keine beobachtbaren Veränderungen aufgetreten sind, kann erst mit einiger Sicherheit geschlossen werden, daß die bei hoher Vergrößerung beobachteten Strukturen mit dem Feinaufbau der Faser unmittelbar zusammenhängen.

⁸⁾ H. Ruska, Kolloid-Z. **92**, 276 (1940).

⁹⁾ Vgl. hierzu auch K. Heß, H. Kießig und G. Gundermann, Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 64 (1941), und E. Kuhn, Melliand Textilber. **22**, 249 (1941).

¹⁰⁾ H. Zahn, Melliand Textilber. **21**, 505 (1940).

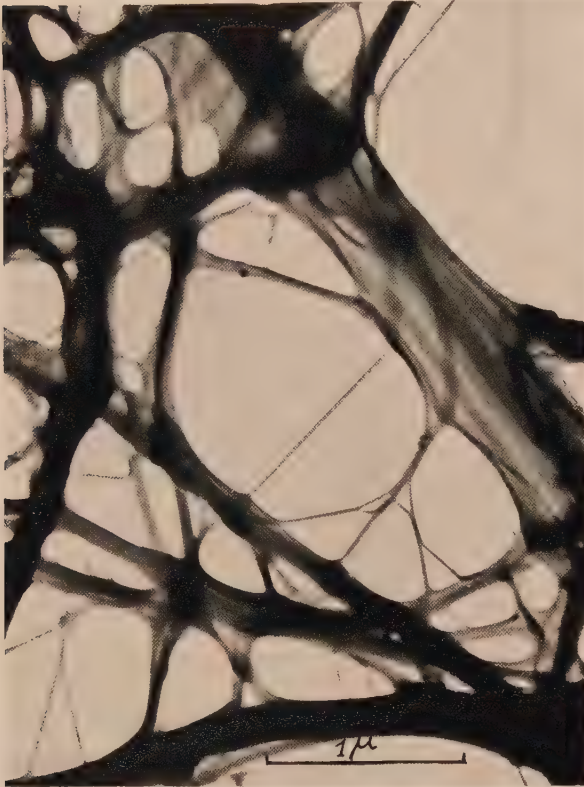


Fig. 6. Zermahlenes Haderpapier ohne erkennbare Elektronenstrahlsschäden. (Vergr. 26000:1.)

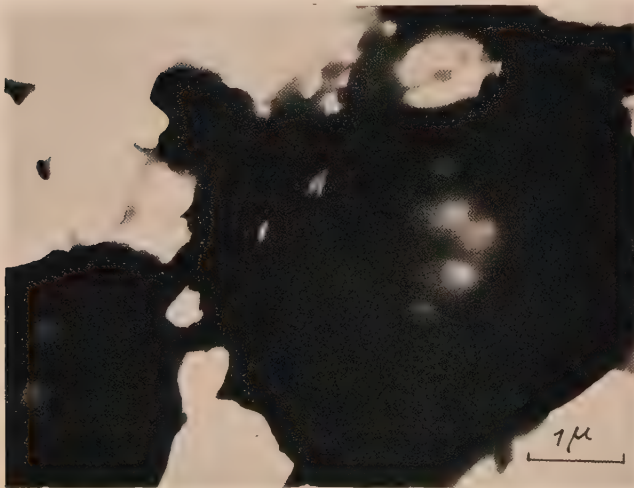


Fig. 7. Bruchstück einer zermahlenen Zellulosefaser (Agfa Viskose-Seide) mit Elektronenstrahlsschäden. (Vergr. 13000:1.)

von einem in einer Kugelmühle aufgeschlagenen Haderpapier wiedergegeben. Dieses Bild läßt im Innern der Faserbruchstücke keine Strukturen erkennen, die an die durch die Elektronenbestrahlung hervorgerufenen Veränderungen erinnern. Die hierbei beobachteten faserigen Objektstücke scheinen darum mit dem realen Feinaufbau der Faser zusammenzuhängen und dürften teilweise freigelegte bandartige Fibrillen darstellen, die auch noch in dem schräg verlaufenden breiten dünnen Band zu erkennen sind¹¹⁾.

Häufig liegen aber auch beim Zermahlen die Verhältnisse nicht so günstig. Es treten nämlich auch hier besonders bei Kunstfasern oft so große Bruchstücke auf, daß Elektronenstrahlsschäden möglich sind. Ein derartiges Beispiel von einer zermahlenen Viskoseseide ist in Fig. 7 wiedergegeben. Da die hierbei beobachteten Bruchstücke zum Teil „durchsichtig“ sind, könnte man versucht sein, auf eine geringe Dicke dieser Stücke zu schließen. Die Form der in Fig. 7 deutlich erkennbaren durchsichtigen Stellen in der Bruchstückmitte weist aber darauf hin, daß hier Hohlraumbildungen eingetreten waren und die Durchsichtigkeit erst als Folge der Elektronenbestrahlung aufgetreten ist.

Zusammenfassend ist demnach festzustellen, daß bei der übermikroskopischen Untersuchung von dickeren Zellulosepräparaten leicht starke charakteristische Strukturänderungen (Aufblähungen, Hohlraumbildung) auftreten können, die bei Nichterkennen zu falschen Schlüssen über den Aufbau von Zellulosefasern führen werden. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle ist darum eine fortlaufende Kontrollbeobachtung des übermikroskopischen Bildes bei anfänglich kleinster Elektronenstrahlintensität (schwache Vergrößerung) bis zur „normalen“ Strahldichte bei hoher Vergrößerung unerlässlich.

* * *

Der Bemberg-Forschungs-Gesellschaft danke ich für die Herstellung der feinen Seidenfäden, ebenso Herrn Jentgen für die Vermittlung des Versuchsmaterials.

¹¹⁾ Wie weit aus derartigen Bildern auf den Aufbau der Zellulosefaser selbst geschlossen werden kann, kann nicht angegeben werden, da durch den rauen mechanischen Zermahlungsprozeß selbst Veränderungen der Faserbestandteile auftreten können (vgl. cit. 9).

Aus dem Zentrallaboratorium für Nachrichtentechnik der Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt.

Anomale Änderungen physikalischer Eigenschaften beim heterogenen Zerfall übersättigter Fe-Ni-Cu-Legierungen.

Von Horst Guido Müller (Berlin-Siemensstadt).

(Eingegangen am 17. Juni 1941)

In der Metallkunde wird eine Legierung AB als ausscheidungsfähig bezeichnet, wenn die Komponente A mit steigender Temperatur wachsende Gehalte der Komponente B in fester Lösung aufzunehmen vermag. Wie wir aus Fig. 1 entnehmen,

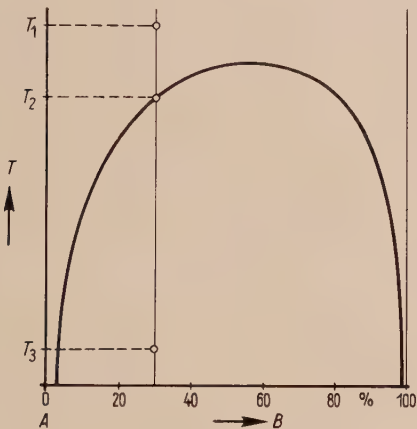


Fig. 1. Verlauf der Löslichkeitslinie im Zustandsdiagramm einer ausscheidungsfähigen Legierung.

stellt die Legierung der eingezeichneten Konzentration bei der Temperatur T_1 einen homogenen Mischkristall dar; wir befinden uns oberhalb der Löslichkeitslinie. Senkt man die Temperatur sehr langsam, so wird unser Mischkristall beim Durchschreiten der Löslichkeitslinie bei T_2 thermodynamisch instabil, die Ausscheidung setzt ein; die Legierung zerfällt in 2 heterogene Phasen, deren Konzentration für jede Temperatur durch den Schnittpunkt der Isotherme mit der Löslichkeitslinie aus dem Zustandsdiagramm abgelesen werden kann. Bei plötzlicher Temperaturniedrigung von T_1 auf eine Temperatur T_3 mit sehr geringer Wärmebewegung läßt sich der heterogene Zerfall unterdrücken. Man erhält einen übersättigten Mischkristall, der beim Anlassen auf Temperaturen zwischen T_2 und T_3 , je nach der Höhe der gewählten Temperatur, mehr oder weniger schnell zerfällt und dem dieser Temperatur entsprechenden thermodynamischen Gleichgewicht zustrebt. Dieser Vorgang läßt sich durch neuerliches Abschrecken auf T_3 beliebig oft unterbrechen, so daß sich auf diese Art jeder Zwischenzustand der Ausscheidung leicht verwirklichen läßt. Hochwertige Werkstoffeigenschaften sind

oft an ganz bestimmte Zwischenzustände gebunden. Für die technische Verwendbarkeit eines derartigen „vergütbaren“ Werkstoffs ist entscheidend, ob sich der charakteristische Zwischenzustand bei Zimmertemperatur beliebig lange einfrieren läßt, die Temperatur T_3 der Fig. 1 also nahe bei Zimmertemperatur gelegen ist (1).

Während des Ablaufs der Ausscheidung und nach Beendigung des Zerfalls des Mischkristalls findet als zweiter wichtiger Vorgang die Koagulation der heterogenen Phasen statt. Die ausgeschiedenen Teilchen, die zunächst nur aus wenigen Atomen bestehen, wachsen allmählich immer mehr an, bis sie über die mikroskopische Sichtbarkeit hinaus leicht mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbar sind. Die Koagulationsgeschwindigkeit nimmt wiederum mit der Anlaßtemperatur stark zu. Durch Unterbrechung der Anlaßbehandlung kann man jede beliebige Korngröße der ausgeschiedenen Teilchen ohne weiteres darstellen. Da bestimmte Werkstoffeigenschaften gerade bei kritischen Korngrößen der heterogenen Phasen Höchstwerte besitzen, kommt diesen Vorgängen ebenfalls große technische Bedeutung zu.

Im folgenden sollen diese Erscheinungen am Beispiel der Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen beschrieben werden, weil bei diesen Legierungen im Verlauf der Ausscheidung besonders interessante Änderungen der physikalischen Eigenschaften mit zum Teil recht bedeutsamen Folgerungen für die technische Entwicklung gefunden worden sind. Die Bedeutung eines kritischen Dispersitätsgrades tritt hier für die verschiedensten Werkstoffeigenschaften in besonders mannigfaltiger Art zutage. Die metallkundlichen Grundlagen des Dreistoffsystems Eisen-Nickel-Kupfer wurden von W. Köster und W. Dannöhl (2) aufgestellt. Das System ist aus 3 Zweistoffsystemen zusammengesetzt, von denen Eisen-Nickel und Kupfer-Nickel über die ganze Konzentration lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden, während Eisen-Kupfer durch eine große Mischungslücke ausgezeichnet ist. Diese Mischungslücke wird durch Hinzulegieren von Nickel geschlossen. Da die Mischungslücke sich bei Temperaturerhöhung verengt, sind die Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen ausscheidungsfähig. Das Dreistoffsystem ist mit den Grenzen der Mischungslücke bei Zimmer-

temperatur, 600°, 800°, 1000°, und der Erstarrungstemperatur in Fig. 2 wiedergegeben. Die Phasengrenze, die von der Kupferecke etwa zum Punkt 28 Proz. Ni, 72 Proz. Fe verläuft, teilt das System in eisenreiche kubisch-raumzentrierte und nickelreiche kubisch-flächenzentrierte Legierungen. Im folgenden soll nur von den kubisch-flächenzentrierten Legierungen die Rede sein.

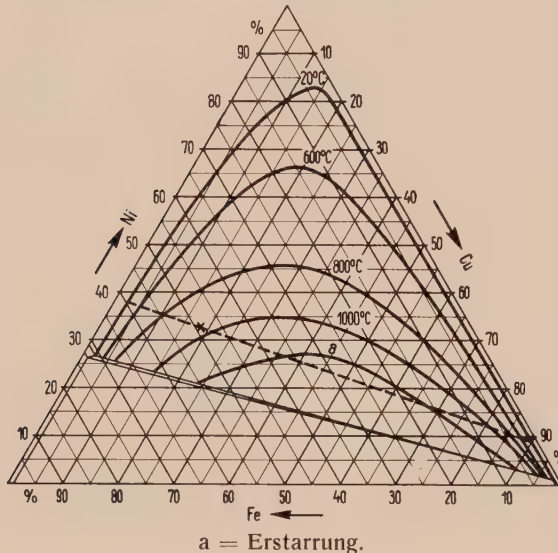


Fig. 2. Das Dreistoffsystem Fe—Ni—Cu mit den Grenzen der Mischungslücke bei verschiedenen Temperaturen.

Nach den Untersuchungen von W. Köster und W. Dannöhl zerfallen die ausscheidungs-fähigen Legierungen des Systems in eine kupferreiche Phase und eine eisen-nickelreiche Phase. Die Linien durch das Dreistoffsystem, die die Konzentrationsänderungen der ausgeschiedenen Phasen im Zuge der Entmischung beschreiben, die sogenannten Konoden, sind gerade Linien, die für Legierungen in der Nähe der Phasengrenze zwischen kubischraum- und kubischflächenzentrierten Legierungen dieser Phasengrenze parallel verlaufen und mit zunehmendem Nickelgehalt sich der Kupfer-Nickel-Kante zudrehen. Beispielsweise zerfällt die Legierung 49 Proz. Fe, 33 Proz. Ni, 18 Proz. Cu in eine kupferreiche Phase mit 1 Proz. Fe, 9 Proz. Ni und 90 Proz. Cu und eine eisen-nickelreiche Phase mit 59 Proz. Fe, 38 Proz. Ni, 3 Proz. Cu (Fig. 2).

1. Rekristallisation ausscheidungsfähiger Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen.

Die Wiederaufhebung der Verfestigung eines mechanisch bearbeiteten metallischen Werkstoffs

wird durch zwei Vorgänge möglich. Die Kristall-erholung beseitigt Gitterstörungen, die durch Gittersprünge einzelner Atome auflösbar sind (sog. Versetzungen), während die Rekristallisation Verbiegungen ganzer Gitterteile ausheilt (3). Die Kristallerholung findet dabei bei tieferen Temperaturen statt als die Rekristallisation, sie führt zu einer Herabsetzung der Festigkeit und einer Zunahme der Dehnung des verformten Werkstoffs und ist durch Scharfwerden der Röntgenlinien leicht nachzuweisen. Ein Orientierungswechsel der Kristallite findet dabei nicht statt. Die Rekristallisation geht dagegen von neugebildeten Wachstumszentren aus, den sog. Rekristallisationskeimen, die im Laufe der Anlaßbehandlung das ganze verformte Gefüge aufzehren. Ein rekristallisierter Werkstoff hat daher praktisch die Werte an Festigkeit und Dehnung angenommen, die er vor Aufprägung der Verformung besessen hatte. Röntgenographisch sind die Kornneubildung und der damit verbundene Orientierungswechsel der einzelnen Kristallite ohne weiteres zu erkennen. U. Dehlinger hat ein atomistisches Bild der Rekristallisationsvorgänge entworfen (3), das deren bei allen Werkstoffen wiederkehrende Temperaturabhängigkeit verständlich macht. An bestimmten Stellen des Gefüges, in der Nachbarschaft maximal gestörter Gitterteile, entsteht durch Ablauf einer Art Kettenreaktion ein thermodynamisch stabiles Gebiet mit erheblich geringerer freier Energie als seine Umgebung, der sog. Keim. Diese Potentialdifferenz ermöglicht den Abbau des verformten Gefüges und dessen Angliederung an den praktisch ungestörten Keim. Da zur Auslösung der Kettenreaktion mindestens drei Atomsprünge notwendig sind, die Rekristallisation also eine Reaktion höherer Ordnung darstellt, ist der Rekristallisationsbeginn an das Erreichen eines ziemlich eng begrenzten Temperaturgebietes, der sog. Rekristallisationstemperatur, gebunden. Nach Überschreiten der Rekristallisationstemperatur setzt die Rekristallisation sehr schnell ein. Es bedarf dann nur weniger Sekunden, um einen verformten Werkstoff in den vollständig rekristallisierten Zustand überzuführen. Die Rekristallisationstemperatur ist stets um so niedriger, je höher der Verformungsgrad gewesen ist. Auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Rekristallisationskörner nimmt mit steigendem Verformungsgrad zu.

Es war nun von großem technischen Interesse, ob die Rekristallisation durch Überlagerung von Ausscheidungsvorgängen beeinflusst wird. Diese Fragen wurden von uns in mehreren Arbeiten (4—7) ausführlich untersucht. Die Ergebnisse

sollen im folgenden kurz berichtet werden. Es wurden 50 Legierungen erschmolzen, die gleichmäßig über das flächenzentrierte Gebiet des Dreistoffsystems Eisen-Nickel-Kupfer verteilt waren, nach weitgehender Warmbearbeitung bei 1100° ausgeglüht, in Wasser abgeschreckt und einheitlich ohne Zwischenglühung unter 99 Proz. Dickenabnahme kaltgewalzt. Danach wurden Proben von jeder Legierung bei verschiedenen Temperaturen 1 Stunde geglüht und röntgenographisch auf den Gefügestand untersucht. Für jede Temperatur wurde dabei eine neue Probe verwendet. Das Ergebnis dieser Untersuchung war recht bemerkenswert. Für die binären Kupfer-Nickel- und Eisen-Nickel-Legierungen wurde Rekristallisation erstmalig nach Glühungen bei 500 bis 520° beobachtet. Die ternären Legierungen, die bei diesen Temperaturen noch homogene Mischkristalle bilden, besitzen praktisch die gleiche Rekristallisationstemperatur. Bei weiterem Vordringen in das Innere des Dreistoffsystems tritt jedoch der Rekristallisationsbeginn erst bei Temperaturen ein, bei denen man sich infolge dieser Temperaturerhöhungen im Zustandsdiagramm in unmittelbarer Nähe der Löslichkeitslinie befindet und die Legierungen nur noch sehr schwach ausscheidungsfähig sind. Als höchste Rekristallisationstemperatur wurde im System Eisen-Nickel-Kupfer 1000° gefunden. In Fig. 3

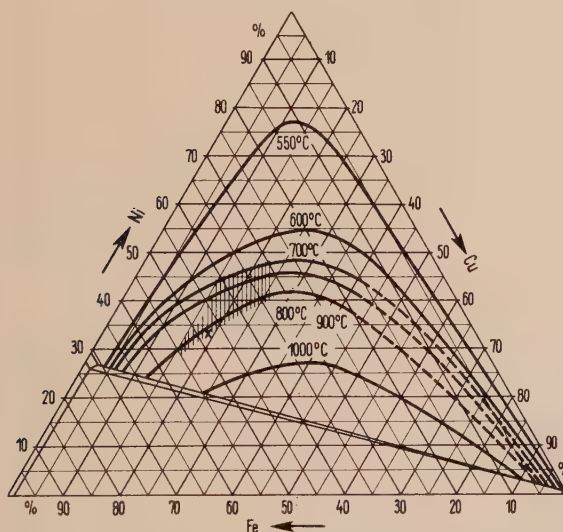
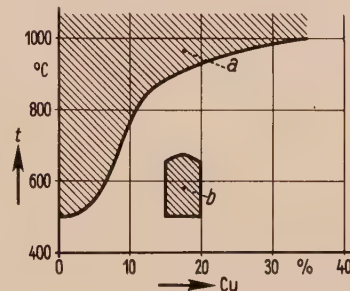


Fig. 3. Linien gleicher Rekristallisationstemperatur im System Fe—Ni—Cu.

sind die Linien gleicher Rekristallisationstemperatur in das Dreistoffsystem eingetragen. Man erkennt den sehr ähnlichen Verlauf dieser Linien mit den Grenzen der Mischungslücke bei den

gleichen Bezugstemperaturen, woraus auf eine enge Kopplung der Rekristallisationserscheinungen mit den Ausscheidungsvorgängen geschlossen werden kann. Für einen Schnitt von der Kupferecke zum Punkt 60 Proz. Fe, 40 Proz. Ni ist der Anstieg der Rekristallisationstemperatur mit zunehmendem Kupfergehalt noch einmal gesondert in Fig. 4 dargestellt. Bis zu dem bei 500° löslichen Betrag von etwa 4 Proz. Cu bleibt die Rekristallisationstemperatur praktisch unverändert, um dann steil anzusteigen, bis bei 35 Proz. Cu 1000° erreicht sind.



a = normale Rekristallisation.
b = anomale Rekristallisation.

Fig. 4. Rekristallisationstemperaturen der Legierungen des Schnittes von Punkt Fe/Ni = 60/40 zur Cu-Ecke im Dreistoffsystem Fe—Ni—Cu. (Verformungsgrad $\eta = 99$ Proz., Glühzeit 1 Stunde.)

Es gibt jedoch einen bestimmten Legierungsbereich, für den die erhaltene Gesetzmäßigkeit über den Einfluß der Ausscheidung auf den Rekristallisationsbeginn auf sehr eigenartige Weise durchbrochen wird. Dieser Bereich wurde in den Fig. 3 und 4 schraffiert eingetragen. Eine Legierung aus diesem Bereich mit beispielsweise 49 Proz. Fe, 33 Proz. Ni, 18 Proz. Cu zeigt bereits nach einer Glühung bei 500°, genau wie die kupferfreien Legierungen, erste Anzeichen der Rekristallisation. Rekristallisiertes Gefüge wird auch nach Glühungen bei 550°, 600° oder 650° erhalten. Glüht man dagegen eine verformte Probe dieser Legierung bei 700°, 750°, 800° oder 850° aus, so zeigt das Röntgenbild nur das verformte Gefüge, Rekristallisation hat also nicht stattgefunden. Erst nach Glühungen bei 900° und höheren Temperaturen erhält man wieder rekristallisierte Proben, wie man nach den Fig. 3 und 4 für diese Legierung erwartet hätte. Diese merkwürdige Erscheinung, die an homogenen Mischkristallen und reinen Metallen nie aufgetreten ist und hier zum ersten Male an ausscheidungsfähigen Legierungen beobachtet werden konnte, wurde „anomale Rekristallisation“ genannt. Zur näheren Untersuchung der anomalen Rekristallisation

wurden Proben der obigen Legierung zunächst bei 700° ausgeglüht und anschließend bei Temperaturen zwischen 500° und 650° gehalten. Die Proben zeigten nach dieser zweifachen Wärmebehandlung in keinem Falle Rekristallisation, so daß durch die thermische Vorbehandlung bei 700° die Fähigkeit zur anomalen Rekristallisation bei allen Temperaturen verlorengegangen ist, bei denen sie bei alleiniger Glühung stets aufgetreten war. Andere Proben wurden längere Zeit bei Temperaturen dicht unterhalb 500° angelassen und anschließend bei höheren Temperaturen behandelt. Hierbei zeigte sich, daß alle bei 500 bis 750° nachgeglühten Proben anomal rekristallisiert waren. Erst die bei 800° nachträglich ausgeglühten Bleche rekristallisierten wiederum nicht. Die Vorglühung bei 500° hat also eine Aufweitung des Temperaturbereichs der anomalen Rekristallisation zur Folge. Weitere Glühversuche wurden für schwächer verformte Proben gleicher Zusammensetzung mit einem Abwalzgrad von 50 bzw. 75 Proz. ausgeführt. Rekristallisation wurde für diese Proben nur bei Temperaturen oberhalb 900° erhalten. Das bedeutet aber, daß das Auftreten der anomalen Rekristallisation an die hohe Kaltverformung von über 90 Proz. gebunden ist.

Zusammenfassend seien aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen folgende Tatsachen hervorgehoben: Der heterogene Zerfall hemmt die Rekristallisation ausscheidungsfähiger Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen derart, daß die Rekristallisationstemperaturen bis zu Temperaturen dicht unterhalb der Homogenitätsgrenze ansteigen. Eine Ausnahme stellen die anomal rekristallisierenden Legierungen dar. Der Existenzbereich der anomalen Rekristallisation ist auf ein schmales Gebiet des Dreistoffsystems beschränkt, also an einen bestimmten Übersättigungsgrad gebunden. Sie tritt nur nach sehr starker Kaltverformung auf, wird durch vorangegangenes Ausglühen bei 700° völlig unterbunden, während ein kurzzeitiges Anlassen unterhalb 500° den Temperaturbereich der anomalen Rekristallisation bis über 750° ausweitet.

Wir wollen nun versuchen, auf Grund dieses Tatsachenmaterials ein anschauliches Bild der bei der Rekristallisation ausscheidungsfähiger Legierungen wirksamen Elementarvorgänge zu gewinnen, das das Zustandekommen der geschilderten verwickelten experimentellen Einzelheiten zwanglos erklärt. Man sieht zunächst leicht ein, daß Rekristallisation an verformten ausscheidungsfähigen Legierungen im Zustand des übersättigt gelösten Mischkristalls nicht stattfinden kann. Denn einmal ist die Bildung eines über-

sättigten Rekristallisationskeimes thermodynamisch beliebig unwahrscheinlich. Und weiterhin wäre ein derartiger Keim auf die Dauer auch nicht wachstumsfähig, weil die Ausscheidung in dem den Keim umgebenden verformten Material schneller vor sich geht als in den rekristallisierten Gebieten des auswachsenden Rekristallisationskorns (8). Denn die Ausscheidung setzt das thermodynamische Potential des verformten Gefüges herab und baut demzufolge die durch die Unterschiede an mechanischer Spannungsenergie nach der Keimbildung bestehende Potentialdifferenz ab, so daß schließlich die treibende Kraft für das Fortschreiten des Wachstums des Rekristallisationskernes fehlt und das Wachstum aufhört. Unsere übersättigten Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen können daher erst rekristallisieren, nachdem die Ausscheidung im wesentlichen abgeschlossen ist.

Betrachten wir wiederum den Schnitt von der Kupfercke zum Punkt 60 Proz. Fe, 40 Proz. Ni, so können wir mit steigendem Kupfergehalt drei verschiedene ausscheidungsfähige Legierungsgruppen unterscheiden. In der ersten Gruppe befinden sich die Legierungen, deren Kupfergehalt geringer ist, als es dem Konzentrationsbereich der anomalen Rekristallisation im Dreistoffsystem entspricht; es folgen die anomal rekristallisierenden Legierungen selbst und schließlich in der dritten Gruppe die Legierungen mit höherem Kupfergehalt. In der ersten Gruppe finden wir gegenüber den homogenen Legierungen erhöhte Rekristallisationstemperaturen, weil hier die Ausscheidung — wie man aus Messungen des elektrischen Widerstandes weiß (9) — infolge des geringen Übersättigungsgrades mit merklicher Geschwindigkeit erst bei relativ hohen Temperaturen stattfindet, bei denen die ausgeschiedenen Kupferpartikel schnell koagulieren und somit die Rekristallisationskeime blockieren. Die Blockierung der Keime muß man sich dabei so vorstellen, daß beim Auswachsen der Rekristallisationskörner Eisen-, Nickel- und Kupferatome nur in der dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechenden Konzentration eingebaut werden. Daher reichern sich die Kupferatome an der wachsenden Oberfläche an und bilden, unterstützt von der Affinität der Kupferatome zueinander, um so schneller eine zusammenhängende, den Keim blockierende Schicht, je größer die thermische Beweglichkeit, d. h. je höher die Temperatur ist. Rekristallisation kann daher in diesem Temperaturgebiet nicht stattfinden. Erst wenn durch Temperaturerhöhung bis in die Nähe der Löslichkeitsgrenze die blockierenden Häute fast voll-

ständig wieder in Lösung gegangen sind, können die Keime bis zur röntgenographischen Auflösbarkeit auswachsen und schließlich das ganze verformte Gefüge aufzehren. In diesem Konzentrationsgebiet haben wir daher normale Rekristallisation bei erhöhten Temperaturen.

Der heterogene Zerfall der anomal rekristallisierenden Legierungen findet infolge ihrer höheren Übersättigung bereits bei tieferen Temperaturen statt. Da hier die thermische Beweglichkeit und daher auch die Koagulationsgeschwindigkeit der ausgeschiedenen kupferreichen Phase geringer ist, kommt eine vollständige Blockierung der Rekristallisationskeime bei diesen Legierungen nicht zustande, und die Keime können auswachsen. Die Ausscheidungen wirken hier nur hemmend auf die Rekristallisation, weil sie von der Oberfläche des Rekristallisationskornes jedesmal umwachsen werden müssen, und erniedrigen daher die Rekristallisationsgeschwindigkeit sehr merklich, wie es auch tatsächlich gefunden worden ist (7). Daß das Temperaturgebiet der anomalen Rekristallisation nach oben begrenzt ist, die Fähigkeit zur anomalen Rekristallisation bei höheren Temperaturen (700—850°) also wieder verloren geht, ist ebenfalls verständlich, weil hier die Koagulation der heterogenen Phase schneller erfolgt und wiederum zur Blockierung der Keime führt. Sind die Keime durch kurzzeitiges Anlassen bei 700° erst einmal von einer Koagulationshaut umgeben, so vermag auch eine nachträgliche Temperatursenkung in den Bereich von 500—650° ihre Blockierung nicht zu sprengen, und die anomale Rekristallisation ist unterbunden. Im Rahmen dieses Modells können wir auch das Ergebnis des Anlaßversuchs verstehen, nach dem durch eine Anlaßbehandlung nahe bei 500° der Temperaturbereich der anomalen Rekristallisation bis auf 750° ausgedehnt wird. Die während des Anlassens wirksame Kristallerholung hat das Energieniveau des verformten Gefüges so weit gesenkt, daß die Koagulationsgeschwindigkeit bei 700° merklich verringert worden ist und demzufolge das Auswachsen der Keime nicht verhindern kann. Die gefundene Verformungsabhängigkeit der anomalen Rekristallisation ist mit der hier gegebenen Deutung gleichfalls in Übereinstimmung, da bei geringerem Walzgrad die Rekristallisationstemperaturen zu Temperaturen erhöhter Ausscheidungs- und Koagulationsgeschwindigkeit verschoben sind.

Durch Erhöhung des Kupfergehaltes kommen wir schließlich zur stärker übersättigten Legierungsgruppe 3. Hier finden bereits bei den tiefsten Anlaßtemperaturen (500°) mit großer Ge-

schwindigkeit sehr starke Ausscheidungen statt, so daß die überaus zahlreichen heterogenen Einlagerungen sehr schnell eine zusammenhängende Schicht bilden und das Auswachsen aller Rekristallisationskeime im zweiphasigen Temperaturbereich verhindern. Anomale Rekristallisation kann daher auch bei diesen Legierungen nicht auftreten, und ein Fortschreiten der Rekristallisation wird erst möglich, wenn man sich der Homogenitätsgrenze genähert hat und die heterogenen Koagulationshäute wieder praktisch in Lösung gegangen sind.

Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß die hier beschriebene Erhöhung der Rekristallisationstemperatur bei ausscheidungsfähigen Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen technisch sehr interessante Anwendungen ermöglicht. Da einige dieser Legierungen sich erst bei 1000° ganz entfestigen, können sie als warmfeste Werkstoffe verwendet werden. Die gute mechanische Bearbeitbarkeit läßt eine hohe Kaltverformung zu; die dadurch erreichte Erhöhung der Zerreißeigigkeit geht erst bei der Rekristallisation vollständig verloren. So können Konstruktionsteile aus diesen Legierungen bis zu Temperaturen von über 800° ohne weiteres benutzt werden. Vorsicht ist lediglich bei der Verwendung von Legierungen aus dem Konzentrationsbereich der anomalen Rekristallisation geboten. Hier muß die erste Erhitzung über 750° schnell durchgeführt werden, um das anomale Rekristallisieren zu vermeiden. Die weitere Wärmebehandlung ist dann nach den oben beschriebenen Versuchsergebnissen ohne Belang.

Beim Weichglühen, wie es zur Erleichterung der mechanischen Weiterverarbeitung kaltbe-

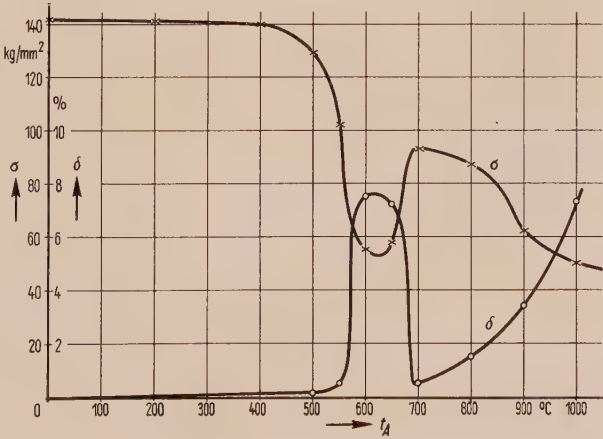


Fig. 5. Zerreißeigigkeit und Dehnung einer anomal rekristallisierenden Fe—Ni—Cu-Legierung in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur t_A bei 2 Stunden Anlaßzeit.

arbeiteter metallischer Werkstoffe in der Praxis notwendig ist, bieten die anomal rekristallisierenden Legierungen große Vorteile, weil sie sich nach vollständiger anomaler Rekristallisation bereits vollkommen entfestigt haben. Zum Weichglühen dieser Legierungen genügt daher ein Ausglühen bei 500—600°. Aus den in Fig. 5 wiedergegebenen Festigkeits- und Dehnungskurven einer unter 99 Proz. Dickenabnahme kaltgewalzten Legierung aus dem Konzentrationsgebiet der anomalen Rekristallisation in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur bei 2 Stunden Anlaßzeit erkennt man die völlige Erweichung dieser Legierung nach der anomalen Rekristallisation, da die Werte der Zerreißfestigkeit und Dehnung nach dem Anlassen bei 600° und nach normaler Rekristallisation bei 900—1000° praktisch übereinstimmen.

2. Magnetische Eigenschaften ausscheidungsfähiger Eisen - Nickel - Kupfer-Legierungen.

Die Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen haben besondere Bedeutung als magnetische Werkstoffe erlangt. Einige Legierungen des Systems besitzen hochwertige Dauermagneteigenschaften, andere sind als hochpermeable Legierungen mit sehr geringer Koerzitivkraft bekannt geworden, wieder andere finden als Bandkernwerkstoffe mit einer gegen Änderungen des magnetischen Feldes unempfindlichen Permeabilität in Pupinspulen Verwendung, während schließlich weitere Legierungen besonders gut für Transformatoren der Fernmeldetechnik geeignet sind. Stets hängt die Ausscheidungsfähigkeit der Legierungen mit der Ausbildung der magnetischen Güte auf das engste zusammen. Es ist nicht das Ziel dieses Berichtes, das Zustandekommen aller dieser Eigenschaften ausführlich zu schildern. Lediglich an zwei charakteristischen Beispielen soll gezeigt werden, daß zur Ausbildung verschiedener Werkstofftypen völlig verschiedene Stadien der Ausscheidung Anwendung finden. Außerdem wird an diesen Sonderlegierungen die Bedeutung des Dispersitätsgrades der Ausscheidungen für die physikalischen Eigenschaften besonders deutlich.

Das Konzentrationsgebiet der ausscheidungsfähigen Legierungen für Bandkerne von Pupinspulen umfaßt den Bereich von 35—55 Proz. Ni, 7—15 Proz. Cu, Rest Fe. Diese Legierungen besitzen als Haupteigenschaft eine außerordentlich kleine Remanenz, die nur wenige Prozent der Sättigungsmagnetisierung ausmacht und auf die Erzeugung einer magnetischen Vorzugslage senkrecht zur Blechebene zurückzuführen ist (10—12). Den magnetisch wertvollen Zustand erreicht man

bei diesen Legierungen durch folgende Behandlung: Der Werkstoff wird bei 1000° ausgeglüht, abgeschreckt, zwischen 400 und 500° angelassen und danach einer starken Kaltwalzung von vorzugsweise über 90 Proz. Dickenabnahme unterzogen. Das Ausglühen bei 1000° erzeugt dabei einen homogenen Mischkristall, der nach dem Abschrecken auf Zimmertemperatur im übersättigten Zustand vorliegt. Durch das Anlassen bei 400—500° gelangt man in den Zustand der sog. Kaltaushärtung, die kürzlich von A. Kochendörfer am Beispiel des Duralumin in dieser Zeitschrift beschrieben wurde (13). Die Kaltaushärtung beruht bei unseren Legierungen auf einer Anhäufung von Kupferatomen in bestimmten Bereichen innerhalb des Gitterverbandes des übersättigten Mischkristalls („Komplexbildung“) und ist wegen der damit verbundenen Verzerrung des Gitters durch eine als „anomale Widerstandserhöhung“ bezeichnete Vergrößerung des elektrischen Widerstandes gekennzeichnet (14). Die Kaltaushärtung ist also noch keine eigentliche Ausscheidung, eine Änderung der Gitterkonstante findet dabei nicht statt. In der Praxis wird die Anlaßbehandlung bis zur Erreichung der maximalen Widerstandserhöhung durchgeführt. Bis zu diesem Zustand zeigt das Material magnetisch keinerlei Besonderheit. Die Remanenz beträgt, wie im allgemeinen Fall zu erwarten ist, 50 Proz. der magnetischen Sättigung. Beim Auswalzen der angelassenen Proben zeigt sich nun, daß nach Überschreitung eines mittleren Verformungsgrades von etwa 50 Proz. die Remanenz allmählich abnimmt, bis sie bei einem Walzgrad von 99 Proz. nur mehr 1—2 Proz. der Sättigung beträgt. M. Kersten (12) konnte aus Widerstandsmessungen schließen, daß durch das Auswalzen ein teilweiser heterogener Zerfall des kaltaushärteten Werkstoffs erzwungen worden ist. Wir haben diesen Schluß durch Röntgenaufnahmen bestätigt. Man stellt nun die Frage: Wie kann durch diese Ausscheidungen eine so starke magnetische Vorzugslage senkrecht zur Walzrichtung entstehen, die dem Material eine derartig geringe Remanenz erteilt? Es wurde dazu eine zeilenförmige Anordnung der Kupferausscheidungen durch das Walzen angenommen. Das Zustandekommen dieser Kupferzeilen läßt sich in der Tat aus der kristallographischen Textur der gewalzten Metallbänder erklären (4). Die Kristallite der Walztextur sind gerade so gerichtet, daß die durch das Walzen erzwungenen Gleitungen in Richtungen senkrecht zur Walzrichtung stattfinden. Der Gleitmechanismus wird dabei bevorzugt an den gestörten Gitterbereichen der Kupfer-

atomkomplexe ausgelöst (15). Die beim Gleiten betätigten Platzwechselvorgänge ermöglichen dann die reihenförmige Ausscheidung des Kupfers aus dem übersättigten Mischkristallgitter.

Wenn man auch die Entstehung der ausgeschiedenen Kupfersäulen auf die beschriebene Art verstehen kann, so bereitet doch die Forderung, daß diese Säulen die magnetische Quervorzugslage aufrechterhalten, der Theorie noch gewisse Schwierigkeiten, weil dazu im Werkstoff Spannungen, die weit über der technischen Zerreißfestigkeit liegen, elastisch ertragen werden müssen. Eine weitere experimentelle Tatsache kommt hinzu. Beim Anlassen dieser Legierungen im Temperaturgebiet von etwa 500–700° bricht die Quervorzugslage nicht nur zusammen, sondern es stellt sich der genau entgegengesetzte Werkstoffzustand ein. Man erhält eine Remanenz von fast 100 Proz. der Sättigung; die Magnetisierungsschleife, die früher eine schmale Lanzettform besaß, ist in eine Rechteckschleife übergegangen (16). Es konnte zwar gezeigt werden, daß diese neue magnetische Vorzugslage parallel zur Walzrichtung, die die anomal große Remanenz bedingt, mit einer kristallographischen Textur nicht in Zusammenhang steht und allein durch die bei der zusätzlichen Anlaßbehandlung erfolgten Ausscheidungen bedingt ist (7). Nähere Ursachen ihrer Entstehung sind jedoch noch ungeklärt. So bleibt auch auf diesem Gebiet die Lösung zahlreicher Fragen zukünftiger Forschung vorbehalten.

Die Dauermagnetlegierungen des Systems Fe-Ni-Cu liegen in der Umgebung des Punktes 20 Proz. Fe, 20 Proz. Ni, 60 Proz. Cu (17, 19). Sie sind vor den im allgemeinen sehr spröden Dauermagnetlegierungen anderer Systeme besonders durch ihre gute Kaltwalzbarkeit bemerkenswert. Wie man aus Fig. 2 entnimmt, sind diese Legierungen außerordentlich stark ausscheidungsfähig. Sie werden erst in unmittelbarer Nähe der Erstarrungstemperatur ganz homogen. Beim Abkühlen zerfallen sie in zwei heterogene Phasen, deren eine wiederum dem reinen Kupfer nahekommt, während die eisen-nickelreiche Phase Eisen und Nickel im Verhältnis 62/38 und dazu einige Prozent Kupfer enthält. Zur Klärung der Ursachen der magnetischen Härte dieser Legierungen haben wir die von der Homogenisierungstemperatur abgeschreckten Legierungen bei verschiedenen Temperaturen über verschiedene Zeiten angelassen und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur die Koerzitivkraft, den spezifischen elektrischen Widerstand und röntgenographisch die Gitterkonstante ge-

messen (20, 21). Aus den Widerstandskurven der Fig. 6 entnimmt man, daß der heterogene Zerfall

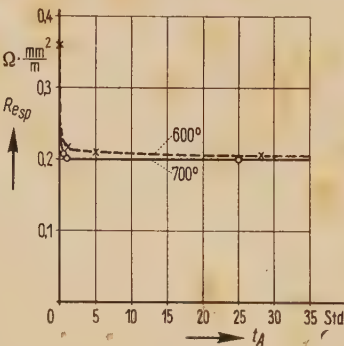


Fig. 6. Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes R_{esp} der abgeschreckten Legierung 20 Proz. Fe, 20 Proz. Ni, 60 Proz. Cu von der Anlaßzeit t_A bei 600° bzw. 700° C.

der Legierung 20 Proz. Fe, 20 Proz. Ni, 60 Proz. Cu beim Anlassen bei 600° und 700° bereits nach sehr kurzen Zeiten praktisch beendet ist. Röntgenographische Messungen haben diese Tatsache bestätigt. Betrachtet man im Vergleich dazu die in Fig. 7 dargestellte Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Anlaßzeit bei diesen Temperaturen,

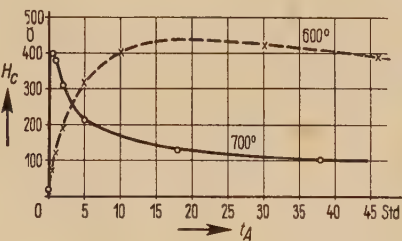


Fig. 7. Abhängigkeit der Koerzitivkraft H_c der abgeschreckten Legierung 20 Proz. Fe, 20 Proz. Ni, 60 Proz. Cu von der Anlaßzeit t_A bei 600° bzw. 700° C.

so ergibt sich bei 600° im Zustande vollendeter Ausscheidung nach etwa einstündiger Anlaßbehandlung ein verhältnismäßig niedriger Wert der Koerzitivkraft. Erst bei weiterem Anlassen steigt die Koerzitivkraft stark an und fällt nach Überschreitung des Maximums bei sehr langen Zeiten wieder ab. Man kann daraus schließen, daß für das Anwachsen und den Abfall der Koerzitivkraft mit der Anlaßzeit allein die Koagulation der heterogenen Phasen verantwortlich ist. Das Maximum der Koerzitivkraft entspricht einer bestimmten charakteristischen Teilchengröße, die bei 700° infolge der höheren thermischen Beweglichkeit schon nach einer erheblich kürzeren Zeit erreicht wird.

Die Bedeutung einer kritischen Teilchengröße für die Höhe der Koerzitivkraft ist nach neueren theoretischen Überlegungen verständlich geworden (22). Nach P. Weiß besteht ja zwischen den Elementarmagneten eines Ferromagnetikums eine Wechselwirkung, die eine Parallelstellung energetisch begünstigt. Ihr zufolge sind die Elementarmagnete in größeren Bezirken spontan parallel ausgerichtet. Es entsteht die „spontane Magnetisierung“. Der scheinbar unmagnetische Zustand eines geglühten magnetischen Werkstoffs rührt lediglich daher, daß die Magnetisierung nicht überall die gleiche Richtung hat. Der Übergang der Magnetisierungsrichtung von einem Bezirk zu einem Nachbarbezirk erfolgt stetig über eine „Wand“. Die Dicke dieser Wände hängt außer von einigen Werkstoffkonstanten (Austauschenergie, Magnetostraktion, Kristallenergie) vom Gehalt an inneren Spannungen ab, und zwar ist sie um so geringer, je größer die mittlere Spannungsamplitude ist. Die Koerzitivkraft eines Ferromagnetikums hat dann einen Höchstwert, wenn die Wellenlänge der Spannungsschwankungen mit der Dicke der Wände übereinstimmt. Der heterogene Zerfall des übersättigten Eisen-Nickel-Kupfer-Mischkristalls ist naturgemäß mit der Erzeugung starker innerer Spannungen verbunden, da sich hier Bereiche mit verschiedenen Gitterkonstanten eng berühren. Außerdem entstehen beim Abkühlen der Proben von der Anlaßtemperatur Verzerrungen durch die Verschiedenheit des Ausdehnungskoeffizienten der beiden Phasen. Die Wellenlänge dieser Gitterstörungen wächst mit zunehmender Größe der heterogenen Einlagerungen. Bei einer kritischen Teilchengröße werden die Voraussetzungen der Theorie erfüllt, die Koerzitivkraft erreicht ihren Höchstwert.

Zusammenfassung.

Einige charakteristische Änderungen physikalischer Werkstoffeigenschaften beim heterogenen Zerfall übersättigter Mischkristalle werden am Beispiel der flächenzentrierten Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen beschrieben. Bei der Behandlung des Einflusses der Ausscheidungsvorgänge auf die Rekristallisationserscheinungen tritt die Bedeutung des Übersättigungsgrades der zerfallenden festen Lösung für den Ablauf dieser Zustandsänderungen besonders klar zutage. Kritische Stadien der Ausscheidung und der Koagulation der heterogenen Phasen sind bei diesen Legierungen für die Erzeugung besonders hochwertiger magnetischer Eigenschaften verantwortlich.

* * *

Der vorliegende Bericht wurde von Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald angeregt. Für das diesem Arbeitsgebiet entgegengebrachte Interesse möchte ich Herrn Prof. Ostwald meinen besten Dank aussprechen.

Schrifttum.

1. Eine ausführliche Darstellung des neuesten Standes der Theorie der Ausscheidung findet sich bei U. Dehlinger, *Chemische Physik der Metalle und Legierungen* (Leipzig 1939).
2. W. Köster und W. Dannöhl, *Das System Kupfer—Nickel—Eisen*, Z. Metallkunde **27**, 220 (1935).
3. U. Dehlinger, Zur Begründung einer Rekristallisationstheorie, Z. Metallkunde **33**, 16 (1941).
4. H. Bumm und H. G. Müller, Untersuchungen über den Mechanismus der Ausscheidungsvorgänge an Eisen—Nickel—Kupfer-Legierungen, *Wiss. Veröff. Siemens* **17**, 126 (1938).
5. H. Bumm und H. G. Müller, Über die Grundvorgänge bei der Rekristallisation aushärtbarer Legierungen, *Metallwirtschaft* **17**, 903 (1938).
6. H. G. Müller, Rekristallisationstexturen der flächenzentrierten Eisen—Nickel—Kupfer-Legierungen, Z. Metallkunde **31**, 322 (1939).
7. H. G. Müller, Anomale Rekristallisation bei flächenzentrierten Eisen—Nickel—Kupfer-Legierungen, *Wiss. Veröff. Siemens Werkstoff-Sonderheft* **1940**, S. 1.
8. Die Ausscheidungsvorgänge verlaufen beim Anlassen verformter übersättigter Mischkristalle im Vergleich zu unverformten stark beschleunigt [U. Dehlinger, *Chemische Physik der Metalle und Legierungen* (Leipzig 1939), 112].
9. Der heterogene Zerfall eines übersättigten Mischkristalls ist mit einem Abfall des elektrischen Widerstandes verbunden. Aus der Stärke der Widerstandserniedrigung kann auf den erreichten Ausscheidungsgrad geschlossen werden. Für eine größere Zahl der hier besprochenen Eisen—Nickel—Kupfer-Legierungen sind die Änderungen des elektrischen Widerstandes mit der Anlaßzeit bei verschiedenen Anlaßtemperaturen wiedergegeben in den unter 4, 5 und 7 zitierten Arbeiten sowie unter H. Bumm und H. G. Müller: Über den Zusammenhang der Ausscheidungsvorgänge mit der magnetischen Härte bei Dauermagnetlegierungen der Systeme Eisen—Nickel—Aluminium und Eisen—Nickel—Kupfer, *Wiss. Veröff. Siemens* **17**, 425 (1938). Dabei hat sich stets ergeben, daß die Ausscheidung bei um so niedrigeren Temperaturen einsetzt, je höher der Übersättigungsgrad der Legierung gewesen ist.
10. O. Dahl, J. Pfaffenberger und H. Sprung, Neuartige magnetische Werkstoffe für Pupinspulen, *Elektr. Nachr.-Techn.* **10**, 317 (1933).
11. O. Dahl, J. Pfaffenberger, Hysteresearme und stabile Werkstoffe für die Fernmeldetechnik (Isoperme), Z. techn. Physik **15**, 99 (1934).
12. M. Kersten, Physikalische Untersuchungen an neuen magnetischen Werkstoffen, Z. techn. Physik **15**, 249 (1934).
13. A. Kochendörfer, Neue Fragestellungen und Ergebnisse der Metallkunde, *Kolloid-Z.* **87**, 78 (1939).

14. U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle (Leipzig 1939), 105ff.
15. A. Smekal in K. Scheel und W. Wien: Handbuch der Physik Band 24, 2 (Berlin 1933), Kap. 5, Ziff. 20, S. 22.
16. M. Kersten, Über anomale Eigenschaften neuer magnetischer Werkstoffe, Wiss. Veröff. Siemens 13, 3, 1 (1938).
17. O. Dahl, J. Pfaffenberger und N. Schwartz, Zur Kenntnis der Eisen—Nickel-Legierungen, Metallwirtschaft 14, 665 (1935).
18. H. Neumann, Über magnetisch harte Eisen—Nickel—Kupfer-Legierungen, Metallwirtschaft 14, 778 (1935).
19. H. Neumann, A. Büchner und H. Reinboth, Mechanisch weiche Dauermagnetlegierungen aus Kupfer, Nickel und Eisen, Z. Metallkunde 29, 173 (1937).
20. H. Bumm und H. G. Müller, Über den Zusammenhang der Ausscheidungsvorgänge mit der magnetischen Härte bei Dauermagnetlegierungen der Systeme Eisen—Nickel—Aluminium und Eisen—Nickel—Kupfer, Wiss. Veröff. Siemens 17, 425 (1938).
21. H. G. Müller, Eine Dauermagnetlegierung mit anisotropen magnetischen Eigenschaften, Z. Elektrochem. 45, 674 (1939).
22. M. Kersten, Zur Deutung der Koerzitivkraft, in R. Becker, Probleme der technischen Magnetisierungskurve (Berlin 1938), 42.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien) (Dir.: Prof. Dr. D. Balarew).

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, IV.

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien).*) (Eingegangen am 12. Mai 1941)

Meine Behauptung, daß der disperse Bau der Realkristallsysteme thermodynamisch begründet werden kann¹⁾, konnte aufs neue experimentell bestätigt werden.

Vor 14 Jahren habe ich ein möglichst reines BaSO₄ dargestellt, indem unter ununterbrochenem Umrühren mit einem elektrisch bewegten Glasstab in mit HCl schwach angesäuertem nahezu kochendem Wasser (2 Liter) verdünnte äquivalente BaCl₂- und H₂SO₄-Lösungen gleichzeitig eingetropt wurden. Die so dargestellten Kristalle (15 g) wurden nicht abfiltriert, sondern durch Dekantieren (50mal) gereinigt. Dabei wurden alle kleineren Kriställchen abgeschüttet, und es blieben nur die größeren anisotropen Prismen, die sehr rasch niedersinken, zurück.

Nach dem Trocknen wurde das Präparat einige Stunden lang bis auf 700° erhitzt. Die Prismen verlieren dabei ihre Anisotropie nicht.

Darauf folgte ein dauerndes Auswaschen, zuerst mit Wasser oder verdünnter HCl bei 70°, später dann nur mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; und zwar wurde das Wasser zunächst täglich, später dann in immer größeren Zeitabständen, möglichst vollkommen abpipetiert und durch neues ersetzt.

Nach einjähriger Auswaschdauer fangen nun die so bereiteten anisotropen Prismen zu peptisieren an.

Vor vier Jahren, also zehn Jahre nach dem Beginn des Versuches, habe ich das System in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde nicht mehr ausgewaschen, während der andere zuerst jeden Monat einmal gewaschen wurde und im letzten Jahre bei Ausführung der vorläufigen Versuche dieser Arbeit dieser Teil mehr als hundertmal gewaschen wurde.

Das erste Präparat wird in den späteren Darlegungen als A, das zweite als B bezeichnet.

Mit diesen beiden Präparaten wurden jetzt folgende Untersuchungen unter nachstehenden Versuchsbedingungen ausgeführt:

Alle Untersuchungen erfolgten in einem Zimmerthermostat bei 8°.

Das für die Versuche gebrauchte, einfach destillierte Wasser wurde immer zuerst 48 Stunden auf der Thermostatentemperatur gehalten.

Die Trübung der Wassersysteme wurde durch ein Zeiss-Nephelometer bestimmt.

Alle Versuche wurden in Jenaer Glasgefäßen ausgeführt, die zuerst durch K₂Cr₂O₇ · H₂SO₄-Lösung und anschließend durch Wasserdampf gereinigt waren.

I. Es wurde versucht, die Dimensionen der Teilchen der trüben Suspensionen aus dem System B nach der Stokes'schen Formel zu bestimmen. Die Trübung der Aufschlämmungen verschwindet, d. h. sie wird gleich der Trübung des zu den Versuchen verwandten (500 ccm) Wassers nach einer Zeitdauer von 20 Tagen. Diese Angaben kann man aber nicht zu einer Beantwortung der soeben gestellten Frage ausnützen, da es sich gezeigt hat,

*) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann-Leipzig.

¹⁾ D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 161, 288 (1939); 92, 179 (1940).

daß bei diesen Versuchen sich die Wände der Glasflasche mit einer Schicht von feinsten Teilchen bedecken.

Durch Kataphorese wurde festgestellt, daß die Teilchen unserer Suspensionen bzw. kolloiden Lösungen positiv geladen sind, während bekanntlich das Glas negativ ist.

Immerhin zeigen meine Versuche, daß die kleinsten Teilchen dieser Suspensionen kleiner als $0,1 \mu$, also typisch kolloid sind.

II. Es wurde untersucht, wie sich die Konzentration der kolloiden Lösungen, die bei der Peptisierung der Präparate entstanden sind, auf einanderfolgendes mehrmaliges Auswaschen verändert.

Alle 24 Stunden wurde die kolloide Lösung bis auf 2 cm über dem Boden der Flasche abpipettiert und in die Flasche neues Wasser (500 ccm) eingelassen. Nach Schütteln und 24-stündigem Stehenlassen wurde eine Probe — 50 ccm, 5 cm unter der Oberfläche der Flüssigkeit — abpipettiert und hierin die Trübung der kolloiden Lösung bestimmt.

Es hat sich gezeigt, daß die absolute Trübung der kolloiden Lösungen des Systems B auf die Dauer von 25mal aufeinander folgendem Auswaschen konstant bleibt, nämlich 0,00047, während die Trübung des Systems A beim erstmaligen Auswaschen 0,009 betrug, bei folgendem abfällt, um nach viermaligem Auswaschen gegen 0,00067 zu konvergieren.

Es hat sich dabei gezeigt, daß die Trübung der kolloiden Lösungen aus System A und B fast unabhängig von der Stärke und der Dauer des Umschüttelns des Systems nach dem Auffüllen mit neuem Wasser ist.

III. Auch nach 14jährigen Auswaschungen enthalten die beiden Präparate noch Spuren von Cl' bzw. BaCl_2 .

IV. Es wurde mikroskopisch der Habitus und die Anisotropie der so lange Zeit gewaschenen BaSO_4 -Prismen untersucht.

Alle Prismen vom Präparat B sind, wie man erwarten mußte, korrodiert — verletzt. Was aber besonders wichtig ist: es gibt Prismen, die bei Betrachtung im polarisierten Licht in ihrer ganzen Ausdehnung keine Aufhellung zeigen, andere, die nur in den Ecken, die dritten nur um die Kanten, noch andere nur in der Mitte der Oberfläche leuchten, aber alle diese Stellen der Aufhellungen enthalten Punkte — kleine Bereiche — welche sich nicht aufhellen. Endlich gibt es korrodierte Prismen, die in ihrer ganzen Masse aufhellen, aber

auch in allen diesen bemerkt man eine größere oder kleinere Anzahl von dunklen Punkten.

In dem Präparat A beobachtet man dieselbe Erscheinung, aber schwächer entwickelt. In diesem Präparat gibt es noch anisotrope Prismen, die nicht korrodiert und die frei von dunklen Punkten sind.

V. Es wurde weiter der Prozeß der Peptisierung und der Koagulation der von diesen Präparaten dargestellten Suspensionen bzw. kolloiden Lösungen untersucht. Es wurden dabei zwei Reihen von Versuchen angestellt:

Nach dem kräftigen Umschütteln der Flasche mit dem Präparat B wurden bei der ersten Versuchsreihe nach einer Minute, bei der zweiten nach 25 Minuten von der oberen Schicht der Suspension bzw. der kolloiden Lösung 50 ccm abpipettiert. Dieses Volumen wurde in eine 250 ccm Jenaer Glasflasche gebracht und letztere mit Wasser gefüllt. Aus der so vorbereiteten Suspension bzw. kolloiden Lösung wurden 4 möglichst gleiche Proben in 250 ccm Flaschen mit reinem Wasser bzw. 3 Elektrolytlösungen verschiedener Konzentrationen versetzt. Nach 24- bzw. 48stündigem Stehenlassen wurde die absolute Trübung in je 50 ccm der kolloiden Lösungen (5 cm unterhalb der Oberfläche abpipettiert) bestimmt.

Die Ergebnisse der zwei Reihen der Versuche sind in Tabelle I angeführt.

Wie die Ergebnisse der Tabelle I zeigen, ist die Intensität der Trübung bei den verschiedenen Elektrolyten, Konzentrationen und für gleiche Elektrolyte bei variierender Zeitdauer verschieden. In einigen Fällen steigt bei Vergrößerung der Elektrolytkonzentration die Trübung zuerst an und bleibt dann fast konstant, in anderen Fällen steigt sie zuerst an, fällt dann ab, um dann wieder anzusteigen, in dritten Fällen fällt sie zuerst ab und steigt dann wieder an usw.

Wie die Ergebnisse der Tabelle I weiterhin zeigen, ist in den meisten von mir ausgewählten Bedingungen die Trübung nach 48stündigem Stehenlassen kleiner als die Trübung nach 24 Stunden. Es kommen aber auch Fälle vor, in denen die erstere größer ist als die Trübung nach 24 Stunden.

Die Stärke der ursprünglichen Trübung der Blindversuche (Konzentration des Elektrolyt Null) ist verschieden von der konstanten Trübung des Präparats B (Ergebnisse II). Das hängt vielleicht von dem verschiedenen Volumen des Wassers ab, mit welchem das System in den verschiedenen Fällen verdünnt ist.

Tabelle I. Probe entnommen 1 Min. nach Umschütteln des Systems.

Mol-Proz. KCl	0	0,0069	0,0195	0,0378
T_r nach 24 Stdn.	0,00123	0,00064	0,00096	0,00124
T_r nach 48 Stdn.	0,00064	0,00034	0,00077	0,00039
Mol-Proz. NaCl	0	0,0024	0,0069	0,0032
T_r nach 24 Stdn.	0,00076	0,00074	0,00098	0,00037
T_r nach 48 Stdn.	0,00059	0,00059	0,00047	0,00026
Mol-Proz. BaCl ₂	0	0,00024	0,00065	0,00134
T_r nach 24 Stdn.	0,00049	0,00046	0,00059	0,00074
T_r nach 48 Stdn.	0,00032	0,00034	0,00049	0,00046
Mol-Proz. H ₂ SO ₄	0	0,00163	0,0041	0,0176
T_r nach 24 Stdn.	0,00028	0,00021	0,00019	0,00059
T_r nach 48 Stdn.	—	0,00031	0,00087	0,00042
Mol-Proz. H ₂ SO ₄	0	0,00081	0,0051	0,024
T_r nach 24 Stdn.	0,00099	0,00083	0,00077	0,00107
T_r nach 48 Stdn.	0,00052	0,00076	0,00097	0,00059

Probe entnommen 25 Min. nach Umschütteln des Systems.

Mol-Proz. NaCl	0	0,00068	0,0055	0,0134
T_r nach 24 Stdn.	0,00076	0,00104	0,00110	0,00066
T_r nach 48 Stdn.	0,00061	0,00062	0,00076	0,00031
Mol-Proz. H ₂ SO ₄	0	0,00082	0,0082	0,0192
T_r nach 24 Stdn.	0,00711	0,00062	0,00108	0,00064
T_r nach 48 Stdn.	0,00066	0,00039	0,00052	0,00034
Mol-Proz. H ₂ SO ₄	0	0,00082	0,0037	0,016
T_r nach 24 Stdn.	0,00021	0,00034	0,00028	0,00019
T_r nach 48 Stdn.	0,00021	0,00031	0,00028	0,00019

VI. Es wurde die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei Begießen der so lange Zeit gewaschenen Präparate von BaSO₄ bestimmt.

Und zwar wurde die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Suspension bestimmt, die man aus Wasser und aus der auf dem Boden ausgefallten Masse erhält. Bei Arbeiten bei konstanter Temperatur und beim mehrmaligen Begießen der zu Boden sinkenden Schicht mit ein und demselben Wasser (wobei die oben erwähnten kolloiden Lösungen alle 24 Stunden abpipettiert wurden) wurde gefunden, daß sich das Gleichgewicht nach 3—5 Minuten einstellt. Die beobachtete elektrische Leitfähigkeit bleibt während der Dauer von 24 Stunden konstant.

Die oben beschriebenen Ergebnisse I—VI geben uns folgendes Bild über die Erscheinungen, die beim Prozeß des dauernden Auswaschens der anisotropen Prismen von BaSO₄ stattfinden.

Selbst nach 14jährigem Auswaschen sind die BaSO₄-Prismen noch nicht vollkommen frei von dem in ihnen eingeschlossenen BaCl₂ (Ergebnisse III). Dies bestätigt meine Behauptung, daß be-

stimmte fremde oder eigene Verunreinigungen eines Kristallsystems eine Notwendigkeit überhaupt zur Formierung und Existenz des Kristallsystems als solchem sind.

Mit fortschreitendem Auswaschen, d. h. mit der Entfernung der Verunreinigung im weiteren Sinne des Wortes, gehen die anisotropen BaSO₄-Prismen in isotrope über (Ergebnisse IV) — es findet eine Veränderung der Dimensionen der Elementarkriställchen und eine Desorientierung derselben zueinander statt; mit anderen Worten: ein Übergang der typischen Kristall- in typische Gelsysteme.

Dabei haben meine Versuche gezeigt, daß bei der „Entfernung“ der letzten Verunreinigungen der Makrokristall—Verwachsungskonglomerate die stärkste Veränderung in dem Verhalten und speziell in dem Stabilitätsbereich eines dispergierten Systems erfolgt. Bei hydrophoben Solen ist wohl bekannt, daß der Einfluß der kleinen Elektrolytkonzentration am größten ist.

Bis jetzt wußte man, daß ein Gel in ein Kristallsystem übergehen kann. Ich habe aber auch den umgekehrten Übergang gefunden.

Vielleicht peptisieren auch nicht die anisotropen Teile des Systems bei dauerndem Auswaschen, sondern die dabei entstandenen isotropen Anteile.

Die Dimensionen der peptisierten Teilchen sind verschieden. Die kleinsten Solteilchen sind sicher kleiner als 0,1 μ — also typisch kolloid (Ergebnisse I). Die größeren Teilchen sind dagegen zweifellos Verwachsungskonglomerate, die bei entsprechendem Zerfall der größeren solche entstehen.

Manche der kleinsten Teilchen aus den bei meinen Versuchen entstehenden kolloiden Lösungen sind auch dispergiert, d. h. stellen keine freien Elementarkriställchen dar. Dafür spricht die Tatsache, daß die kolloiden Lösungen, die nach 24stündigem ruhigen Stehenlassen der Suspension entstanden sind und die also Teilchen mit Dimensionen kleiner als 0,1 μ enthalten, unter Einwirkung von Elektrolyten mit bestimmter Konzentration ihre Trübung vergrößern (siehe Tabelle I) (Ergebnisse V). Die Anzahl dieser noch zusammengesetzten Teilchen ist jedoch verhältnismäßig gering.

Die Tatsache, daß bei der so großen Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht in dem System BaSO₄ · Wasser (Ergebnisse VI) erreicht wird, in ein und derselben Suspension Teilchen von typisch kolloiden Dimensionen — kleiner als 0,1 μ — und Teilchen größer als 200—300 μ gleichzeitig

jahrelang nebeneinander beständig sind, zeigt, daß alle diese Teilchen ein und dieselbe Löslichkeit besitzen müssen und daß die Frage um das thermodynamische Gleichgewicht geht.

Die Tatsache, daß Teilchen von so verschiedener Bauart und Dimensionen ein und dieselbe Löslichkeit besitzen, läßt sich durch meine viele Male vertretene Vorstellung erklären, daß zwischen den Verunreinigungen, den Dimensionen der Kriställchen, der Abrundung von Ecken und Kanten der freien Elementarkriställchen und der Verwachsungskonglomerate selbst usw. ein Zusammenhang existiert. Stellt man sich nämlich die Löslichkeit als Funktion der Teilchendimensionen aufgetragen vor, so wird man für bestimmte Verunreinigungen Kurven erhalten, die über einen weiten Teilchengrößenbereich einen fast horizontalen Gang besitzen^{1a}). Ändert man die Konzentration der Verunreinigung, so wird auch der Verlauf der Kurve ein anderer werden. Es ist also zu erwarten, daß bei meinen Versuchen der Prozeß des Auswaschens der verschiedenen festen Systeme: freie Elementarkriställchen, kleine Verwachsungskonglomerate mit typisch kolloiden Dimensionen, freie Teilchen größer als $0,1\mu$, isotrope Prismen, anisotrope Prismen usw. so verläuft, daß alle diese Systeme ein und dieselbe Löslichkeit besitzen.

Hier muß ich erwähnen, daß die Verunreinigungen im allgemeinen in den oberflächlich liegenden Bestandteilen der festen Systeme²) eingeschlossen sind, wodurch sie so schwer ausgezogen werden können und so starken Einfluß auf das Verhalten der einzelnen Elementarkriställchen haben.

Es sind weitere Untersuchungen im Gange, um die Tatsache zu erklären, daß die Konzentration der peptisierten Sole konstant ist (Ergebnisse II).

* * *

In letzter Zeit schließt E. Cohen³) auf Grund ausführlicher Untersuchungen: „Sowohl mittels Leitfähigkeitsmessungen wie auch auf polarographischem Wege wird der Nachweis erbracht, daß sich ein Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Löslichkeit eines kristallisierten, chemisch und physikalisch reinen Stoffes (BaSO_4) nicht nachweisen läßt, falls man durch geeignetes Filtrieren

der gesättigten Lösung desselben dem Auftreten des ‚Dispersitätseffektes‘ vorbeugt.“

Diese Behauptung von Cohen stellt eine Bestätigung meines vielfach diskutierten Gedankens über die Löslichkeit und Korngröße und über das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung⁴) dar.

Zum Schluß muß ich noch die Ergebnisse einer meiner früheren Arbeiten erwähnen⁵).

Ich habe festgestellt, daß beim Umrühren eines frisch zerriebenen Kristallpulvers von Gips, BaSO_4 , SrSO_4 , BaF_2 , PbF_2 , Flußspat und Schwespat als Suspension im Wasser zuerst eine Peptisierung der Pulverteilchen, eine Vergrößerung der Trübung und eine Entstehung von kleineren Teilchen stattfindet, trotzdem die elektrische Leitfähigkeit des Wassers ununterbrochen abfällt.

Diese meine Resultate stehen auch im Widerspruch zu den heute allgemeinen Anschauungen, daß Kriställchen kleiner als ca. 2μ nach der Ostwald-Freundlich'schen Gleichung eine größere Löslichkeit besitzen. Falls diese alte Annahme richtig wäre, so müßten die schwächer und verhältnismäßig unorientierten verwachsenen Teilchen von zerriebenen Kristallen durch molekulare Auflösung der kleineren und entsprechen des Anwachsens der größeren Teilchen in große, regelmäßige Kriställchen übergehen, analog der Verbindung von zwei kleinen Tröpfchen zu einem größeren. Es müßten auch die Teilchen mit unregelmäßigen Formen, die beim Zerreiben der Kristallpulver entstanden sind, bald in größere mit regelmäßigen Formen übergehen.

Die Ergebnisse meiner in Frage kommenden Untersuchungen zeigen, daß sowohl schwach verwachsene Pulverteilchen als auch Teilchen mit unregelmäßigen Formen zu kleineren Aggregaten bzw. Kristallteilchen peptisieren — da das Gleichgewicht unter den in dem Falle vorliegenden Bedingungen bei einem entsprechend höher dispersen Bau des Systems liegt.

Bei fortgesetztem Umrühren vermindert sich die Trübung des Systems, wobei die kleineren Kriställchen verschwinden, da bei den Zusammenstößen die kleinsten Kriställchen zu stabileren Verwachsungskonglomerate zusammentreten. Die für die Koagulation notwendigen Elektrolytkonzentrationen entstammen den für die Versuche verwendeten Kristallpulvern bzw. werden beim Zerreiben der verwandten Realkristallsysteme frei.

^{1a}) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 181.

²) D. Balarew, Kolloid-Beih. 51, 127 (1940).

³) E. Cohen und J. J. A. Blekkingh jr., Z. physik. Chem. Abt. A 186, 257 (1940).

⁴) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 183.

⁵) D. Balarew, Kolloid-Z. 66, 53 (1934).

Zusammenfassung.

Es wurde experimentell gezeigt

1. daß die typisch kolloiden Solteilchen, die beim jahrelangen Auswaschen der anisotropen Prismen von BaSO_4 entstehen, dieselbe Löslichkeit wie die großen anisotropen Prismen besitzen,

2. daß bei dauerndem Auswaschen die anisotropen BaSO_4 -Prismen in isotrope übergehen: ein typisches Kristallsystem geht in ein typisches Kolloidsystem über,

3. daß die Einwirkung von Elektrolyten auf die Peptisierung und Koagulation der Suspensionen und kolloiden Lösungen, die bei fortgesetztem

Auswaschen entstehen, im allgemeinen analog der Einwirkung auf typisch kolloide Systeme verläuft, und

4. daß manche der typischen Kolloid-Solteilchen — kleiner als $0,1\mu$ — entstanden bei dauerndem Auswaschen des am reinsten im Laboratorium dargestellten BaSO_4 , noch dispergiert sind.

Da das Gleichgewicht zwischen festem BaSO_4 und Wasserlösungen sich schon nach einigen Minuten einstellt, bestätigen meine in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse die allgemeine Annahme, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien) (Dir.: Prof. Dr. D. Balarew).

Die Grenzen der Kossel'schen Theorie des Kristallwachstums.

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien).

(Eingegangen am 8. Mai 1941)

Um manche Seiten der Theorie des dispersen Baus der festen Systeme weiter zu erklären, möchte ich ganz kurz auf die Bemerkungen von W. Kleber¹⁾ antworten.

Nach Kleber liegen die Grenzen der Kossel'schen Theorie dort, wo bei dem Wachstumsvorgang die äußeren Faktoren (Adsorption, Sekundärvorgänge u. a.) eine entscheidende Rolle zu spielen beginnen. Dieser Gedanke würde aber nur dann richtig sein, falls bei allmählicher Entfernung der äußeren Faktoren das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung von dem dispersen Bau eines Verwachsungskonglomerates in den idealen und vollkommen idealisierten übergeht. Das wird aber nie geschehen, da ein Kristall mit homogen gebauter Oberfläche, auf welche Kossel seine Berechnungen durchführt, thermodynamisch nicht im Gleichgewicht mit seiner Umgebung stehen kann²⁾. Das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung liegt bei der dispersen Struktur des Kristalls.

Ein Kristallgitter ist ein System, das im Gleichgewicht nur mit sich allein steht. Ein Würfel von Steinsalz, mit welchem Kossel arbeitet, stellt einen Teil des Inneren der größeren Gitter dar, ohne daß in ihm irgendwelche Veränderungen stattgefunden haben. Selbstverständlich könnte dieser Würfel, der zweifellos im Gleichgewicht mit den übrigen Gitterumgebungen steht, in keinem Fall mit der neuen Um-

gebung — Vakuum oder eigenem Dampf — im Gleichgewicht stehen. Das wird durch folgende Erörterungen noch klarer werden.

Ein Kristallgitter ist als Ganzes genommen tatsächlich eine koordinative Verbindung. Aber ein begrenzter Kristall stellt in seinen verschiedenen Teilen Systeme von verschiedenen koordinativ ungesättigten Verbindungen dar. Von diesem Standpunkte aus kann ein Kristall, dessen Inneres z. B. von KClO_4 , dessen Oberfläche von KClO_3 , dessen Kanten von KClO_2 und dessen Ecken von KClO gebaut sind, keinesfalls ein Gleichgewichtssystem sein. Ebenso wenig kann ein Kristall, dessen Inneres von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dessen Oberfläche von $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dessen Kanten von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und dessen Ecken von $\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{O}$ gebildet werden, im Gleichgewicht mit seiner Umgebung — Wasserdampf — stehen.

Ziehen wir ferner die Tatsache in Betracht, daß es experimentell bewiesen ist, daß bestimmte Störungen auf der Oberfläche eines Kristallsystems sich bis zu makroskopischen Dimensionen, weit von der gestörten Stelle hinweg, übertragen können, so ist es klar, daß die Oberfläche eines Kristalls in keinem Falle als homogen gebaut im Sinne von Kossel mit zwei Dimensionen, die Kanten nur mit einer Dimension und die Ecken ohne Dimensionen betrachtet werden können.

Ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen einem jeden Kristall und seiner Umgebung ist möglich nur bei entsprechenden Veränderungen an Ecken und Kanten und bei genügend weiter Entfernung der betrachteten Veränderungen von

¹⁾ W. Kleber, Kolloid-Z. 94, 39 (1941).

²⁾ D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 178.

diesen Teilen des Kristalls³⁾. Diese Veränderungen sollen solche sein, daß durch sie die Dampfspannung der Moleküle aller Stellen des Kristalls statistisch genommen gleich wird.

Zwischen der Kossel'schen und meiner Theorie gibt es daher keine Brücke, da die Kossel'sche Theorie meiner Ansicht nach auf einer thermodynamischen Unmöglichkeit aufgebaut ist, während ich experimentell bewiesen habe, daß meine Theorie thermodynamische Grade hat.

Nach Kleber kommt die Bedeutung der Kossel'schen Theorie etwa darin zum Ausdruck, daß sie den Mechanismus des Wachstums einer Hauptfläche außerordentlich anschaulich und qualitativ richtig interpretiert. Sie zeigt, daß die tangentielle Ausbreitung einer wachsenden Netzebene verhältnismäßig rasch erfolgt, während die normale Anlagerung von Substanz geschwindigkeitsbestimmend ist. Auch in der Fassung des Korrelationsprinzips zwischen dem Wachstum und der Auflösung war der Anschauung Kossel's ein entscheidender Erfolg beschieden. Gerade bezüglich dieser Prinzipien konnte zwanglos eine weitgehende Übereinstimmung mit der Erfahrung gezeigt werden.

Falls wir aber ein Steinsalzgittermodell betrachten, so sehen wir ganz sicher und klar ohne jede Berechnung, daß alle in Frage kommenden

³⁾ D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 179.

Erfolge der Kossel'schen Theorie Resultate für keine anderen Kristallgitter außer dem Steinsalzkrystallgitter werden können.

Nach der Denkweise von Stranski und Kaischew⁴⁾ über die Gleichgewichtsformen bei homöopolaren Kristallen dürfen alle solche Kristalle nur in einfachen Kristallformen erscheinen, da nur dann die Bedingungen des Gleichgewichtes genau gegeben sind — alle Flächen besitzen vollkommen gleiche Abtrennungsarbeiten. Die Erfahrung zeigt aber genau das Umgekehrte. Die Ergebnisse von M. Straumanis bestätigen nicht die Berechnungen von Stranski und Kaischew, wie Kleber annimmt, sondern umgekehrt — diese Ergebnisse stehen im vollkommenen Widerspruch zu den Ergebnissen der in Frage kommenden Berechnungen, falls man den Ausgangspunkt der letzteren konsequent entwickelt.

Über die neuesten Arbeiten von J. N. Stranski und R. Kaischew, in welchen sie die statistischen Methoden anwenden, werde ich mich in einer besonderen Arbeit äußern.

Zusammenfassung.

Kurze erneute Hinweise auf die Widersprüche zwischen der Kossel'schen Idealtheorie des Kristallwachstums und der Realtheorie des Verfassers.

⁴⁾ J. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Kristallogr. (A) 78, 373 (1931).

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda, Holland.

Die technische Bedeutung der Strukturviskosität der Viskose.

Von H. L. Bredée und J. de Booys (Breda, Holland).

(Eingegangen am 12. Mai 1941)

1. Einleitung.

Viskose gehört zu den strukturviskosen Systemen. Der von Wo. Ostwald¹⁾ geprägte Begriff der Strukturviskosität umfaßt die Erscheinung, daß die Viskosität eines Systems von den Versuchsbedingungen abhängig ist, und zwar derart, daß bei kleinen und kleinsten Geschwindigkeitsgefällen die Viskosität einen konstanten Wert zeigt (η_0), bei wachsenden Geschwindigkeitsgefällen graduell absinkt, um bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten wiederum einem konstanten kleineren Endwert (η_∞) zuzustreben. Fig. 1 zeigt diese Verhältnisse auf schematische Weise. η_0 ist diejenige viskosimetrische Meßzahl, die für die Charakterisierung einer Lösung bisher

die größte Bedeutung hat; die Bedeutung von η_∞ ist noch nicht ganz klar.

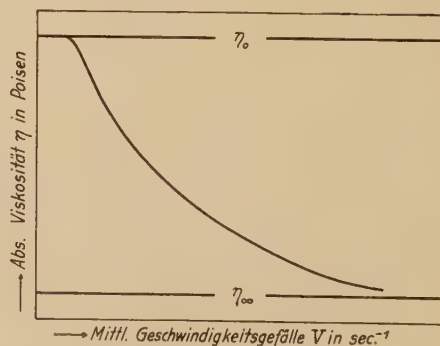


Fig. 1.

Schematische Darstellung der Strukturviskosität.

¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 36, 99 (1925).

Strukturviskosität wird besonders ausgeprägt bei hochpolymeren Stoffen mit langgestreckten Teilchen in konzentrierteren Lösungen beobachtet. Inwieweit Strukturbildung in der Lösung des Hauptanteil am Zustandekommen der Strukturviskosität hat, oder ob eine längliche Teilchenform aus hydrodynamischen Gründen schon zu einer Abhängigkeit der Zähigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle führt, soll vorläufig dahingestellt bleiben.

Besonders eingehend ist die Erscheinung der Strukturviskosität von Philippoff und Heß²⁾ untersucht worden. Diese Forscher haben sich bemüht, für viele Systeme die ganzen Fließkurven von η_0 bis η_∞ zu bestimmen. Zuvor wurde festgestellt, daß bei den untersuchten Lösungen die Grundbedingungen der stationären laminaren Strömung herrschten.

Zusammen mit Krüger hat Philippoff³⁾ auch die Fließkurven von Viskoselösungen untersucht, in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Abbaugrad des Zellulosexanthogenates. Er machte dabei die wichtige Bemerkung, daß nach abgeschätzten Berechnungen die Strömungsverhältnisse beim technischen Spinnvorgang derartig von denen bei der η_0 -Bestimmung abweichen, daß beim Spinnen mit einer 20 bis 50fach niedrigeren Viskosität gerechnet werden muß, als nach der gebräuchlichen Kugelfallmethode (η_0) gemessen wird. Außerdem werden die durch die Vorreife (Abbaugrad) bedingten Viskositätsunterschiede in der Spinnöse weitgehend ausgeglichen.

Es galt nun diesen Hinweis von Philippoff und Krüger experimentell nachzuprüfen. Dazu wurden an technischen Spinnösen mit verschiedener Lochzahl und verschiedenem Lochdurchmesser Druckmessungen ausgeführt bei verschiedenen Viskosefördermengen. Es wurde dafür gesorgt, daß die technisch benutzten Kombinationen von Viskosemenge und Lochzahl innerhalb der Versuchsreihen lagen. Anschließend wurden Viskosen mit verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad untersucht.

Im folgenden untersuchen wir erst die Frage, inwieweit die Spinnöse als ein einwandfreies viskosimetrisches Instrument zu betrachten ist. Darauf werden die eigentlichen Druckmessungen

behandelt, wobei wir die Viskose sowohl frei in der Luft, wie im Spinnbad mit und ohne Abzug ausfließen lassen.

Für die Viskositätsberechnungen schreiben wir die bekannte Formel für Kapillarviskosimeter:

$$\eta = \frac{\pi p r^4}{8 l Q} \quad (1)$$

mit Philippoff in der Form:

$$\eta = \frac{P}{V}, \quad (2)$$

worin $P = \frac{pr}{2l}$ = maximale Schubspannung in dyn/qcm, und $V = \frac{4Q}{\pi r^3}$ = mittleres Geschwindigkeitsgefälle in sec⁻¹. Hierbei bedeuten:

- η = dynamische Viskosität in Poise (Dimension $ml^{-1}t^{-1}$),
- p = Druck in dyn/qcm,
- r = Radius der Kapillare in cm,
- l = Länge der Kapillare in cm,
- Q = ausgeströmtes Flüssigkeitsvolumen in ccm/sec.

2. Betrachtungen über die Spinnöse als Viskosimeter.

Es wurden Gold—Platin-Spinnösen mit den folgenden Merkmalen verwendet:

- a) 36 Löcher, $r = 0,0050$ cm, $l = 0,019$ cm,
- b) 55 Löcher, $r = 0,0050$ cm, $l = 0,019$ cm,
- c) 76 Löcher, $r = 0,0045$ cm, $l = 0,018, 0,016$ und $0,014$ cm.

Das Verhältnis l/d (d = Durchmesser der Kapillaren) beträgt also nur rund 2.

Es ist klar, daß infolge der relativ sehr geringen Länge der Düsenlöcher die aus P - und V -Messungen an Spinnösen berechneten absoluten Viskositätswerte mit ziemlich großen systematischen Fehlern behaftet sind. Die Hagenbach-Couette'schen Korrekturen⁴⁾ für den Einfluß der kinetischen Energie und der nicht-laminaren Strömung an den Kapillarenden erreichen hier unzweifelhaft bedeutende Werte, welche von der Größenordnung der Viskosität selbst sein können. Von Grüneisen⁵⁾ ist eine empirische Formel angegeben worden, welche gestattet, die maximalen mittleren Fließgeschwindigkeiten, wobei die prozentualen Abweichungen von der reinen Hagen-Poiseuille'schen Strömung unterhalb bestimmter Werte bleiben, als Funktion des Verhält-

²⁾ W. Philippoff, Kolloid-Z. **71**, 1 (1935); **75**, 142, 155 (1936); **83**, 163 (1938); Cellulosechem. **17**, 57 (1936); Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 827 (1937). — W. Philippoff und K. Heß, Z. physik. Chem. Abt. B **31**, 237 (1936); Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 639, 1880 (1937); **71**, 841 (1938).

³⁾ W. Philippoff und H. E. Krüger, Kolloid-Z. **88**, 215 (1939).

⁴⁾ Vgl. E. C. Bingham, Fluidity and Plasticity (New York 1922), 17 ff. — E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929).

⁵⁾ E. Grüneisen, Wiss. Abhandl. P. T. R. **4**, 151 (1905).

nisses l/d zu berechnen. Für ein Verhältnis $l/d = 2$ sind die Formeln von Grüneisen aber nicht mehr anzuwenden. Die Größe der Abweichungen ist deshalb für unseren Fall schwer genau abzuschätzen.

Die genannten Abweichungen wirken alle in derselben Richtung, nämlich der einer zu hohen scheinbaren Viskosität. Wenn also gefunden wird (siehe folgenden Abschnitt), daß die aus den Messungen an Spinndüsen berechneten absoluten Viskositäten sehr viel niedriger sind als die nach der Kugelfallmethode bestimmten η_0 -Werte, so bedeutet dies nicht nur, daß Viskose tatsächlich stark strukturviskos ist, sondern daß die wirkliche Viskosität unter den Spinnbedingungen sogar noch niedriger sein muß als die scheinbar berechnete. Die Strukturviskosität ist also derart ausgeprägt, daß der mit der Erhöhung der Geschwindigkeit wachsende, scheinbar viskositäts-erhöhende Einfluß der Strömungsabweichungen weitaus überkompensiert wird.

Turbulenz ist bei den Verhältnissen in den Düsenkapillaren nicht zu befürchten. Die Reynolds'sche Zahl bleibt infolge der hohen Viskosität weit unterhalb dem kritischen Wert.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß die Düsenlöcher an der Eintrittsöffnung konisch gestaltet sind, so daß die Länge des zylindrischen Teiles l nicht ganz genau zu bestimmen ist. Die Längenmessungen, und also auch die scheinbaren Viskositätswerte, sind dadurch mit einem Fehler von etwa 10 Proz. behaftet (alle Berechnungen im gleichen Sinne).

3. „Viskositäts“-Messungen an Spinn- düsen bei freiem Ausströmen in der Luft.

Die untersuchten Viskosen wurden mittels einer üblichen Zahnradspinnpumpe durch eine Filterkerze und sodann durch die auf normale Weise montierten Spinndüsen gepreßt. Durch eine besondere Vorrichtung konnte der Druck unmittelbar vor der Düse bis auf 0,02 bis 0,03 At bestimmt werden. Da die beobachteten Drucke zwischen etwa 1 und 5 At variierten, wurde also eine Genauigkeit von im Mittel etwa 1 Proz. erreicht. Um die Druckwerte nicht zu fälschen, wurde die gebräuchliche Feinfiltration vor der Düse fortgelassen. Da hierdurch auf die Dauer Gefahr für Verstopfung einzelner Düsenlöcher besteht, wurden die Versuche nur während verhältnismäßig kurzer Zeit ausgeführt. In dieser ersten Versuchsreihe wurden die Viskosen bei Zimmertemperatur (20° C) in der Luft ausströmen gelassen, also nicht im Spinnbad, und ohne Abzug.

Die von der Spinnpumpe gelieferten Viskosemengen wurden derart abgestuft, daß sie übereinstimmen mit Gesamttitern von

50—100—200—400—600—800 Deniers,

berechnet für eine (in diesem Falle fiktive) Abzugsgeschwindigkeit des Fadens von 72 m/Min. Da selbstverständlich die aus der Düse ausgepreßten Viskosemengen auch genau gewogen wurden, dienen die Angaben in Deniers nur als technische Orientierung.

Es wurden im Laboratorium Viskosen mit 8proz. Zellulose und verschiedener Viskosität η_0 hergestellt. Viskose 1 hatte eine mittlere Viskosität $\eta_0 = 50,0 P$, Viskose 2 und 3 waren höher viskos ($\eta_0 = 92,0$ bzw. $130,5 P$). Viskosen 1 und 3 erhielten den gleichen Laugengehalt, waren aber aus verschiedenen vorgereifter Alkalizellulose hergestellt (V_0 nach Bredée und de Booy 108 bzw. 134); Viskose 2 und 3 waren aus derselben Alkalizellulose ($V_0 = 134$) hergestellt, unterschieden sich aber durch ihren Alkaligehalt. Die Viskosen wurden 1 Tag nach ihrer Herstellung untersucht.

In den Tabellen I, II und III sind für diese drei Viskosen die beobachteten Drucke für die in § 2 genannten Düsen, bei den sechs verschiedenen Fördermengen, zusammengestellt. Aus den Meßwerten sind die P - und V -Werte berechnet, und daraus in der letzten Spalte der Tabellen die absoluten Viskositäten in Poisen. Die η_0 -Werte der drei Viskosen, in Poisen, nach der Kugelfallmethode bestimmt (Höpler-Viskosimeter), sind am Kopfe jeder Tabelle aufgeführt.

Die aus den Tabellen hervorgehenden η -Werte sind in Fig. 2 als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles V in doppeltlogarithmischem Maßstab aufgetragen. Die Meßpunkte für die drei Düsenarten sollten hierbei für jede Viskose auf eine einzige Kurve fallen, was tatsächlich auf ziemlich befriedigende Weise der Fall ist. Für das untersuchte Gebiet ist die $\log \cdot \eta$ — $\log V$ -Kurve eine Gerade, d. h. $\eta V^a = k_1$, worin a und k_1 Konstanten sind. Nach oben und unten muß die geneigte Gerade in einen horizontal verlaufenden Teil übergehen (η_0 und η_∞).

Aus Formel (2) geht hervor, daß für das untersuchte Gebiet auch die Beziehungen $\eta = k_2 P^b$ und $V = k_3 P^c$ gelten müssen, worin k_2 , k_3 , b und c ebenfalls Konstanten sind.

Streng genommen sollte $\log \eta$ gegen $\log P$ aufgetragen werden. Für die Kunstseidepraxis, wo man immer mit bestimmten Durchflussmengen, also bestimmten Geschwindigkeitsgefällen V , arbeitet, und die Drucke sich einfach

Tabelle I. Viskose 1. 8 Proz. Zellulose, 5 Proz. NaOH. $\eta_0 = 50,0$ P.

Spinndüse	Titer Deniers	Q $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{sec}$ pro Loch	p 10^6 dyn/cm^2	P 10^5 dyn/cm^2	V 10^4 sec^{-1}	η Poise
36 Löcher $r = 0,005 \text{ cm}$ $l = 0,019 \text{ cm}$	50	1,57	0,98	1,29	1,60	8,07
	100	3,13	1,45	1,91	3,19	5,99
	200	6,26	2,09	2,75	6,38	4,31
	400	12,52	3,08	4,05	12,76	3,17
	600	18,79	3,99	5,25	19,14	2,74
	800	25,05	4,73	6,22	25,52	2,44
55 Löcher $r = 0,005 \text{ cm}$ $l = 0,019 \text{ cm}$	50	1,02	0,77	1,01	1,04	9,71
	100	2,05	1,16	1,52	2,09	7,27
	200	4,10	1,73	2,28	4,18	5,45
	400	8,20	2,60	3,42	8,35	4,10
	600	12,30	3,33	4,37	12,53	3,49
	800	16,40	3,98	5,24	16,70	3,14
76 Löcher $r = 0,0045 \text{ cm}$ $l = 0,018 \text{ cm}$	50	0,74	0,83	1,04	1,04	9,99
	100	1,48	1,22	1,52	2,07	7,35
	200	2,97	1,77	2,21	4,14	5,34
	400	5,94	2,50	3,13	8,29	3,78
	600	8,90	3,10	3,88	12,42	3,12
	800	11,87	3,60	4,50	16,56	2,72

Tabelle II. Viskose 2. 8 Proz. Zellulose, 7 Proz. NaOH. $\eta_0 = 92,0$ P.

36 Löcher $r = 0,005 \text{ cm}$ $l = 0,019 \text{ cm}$	50	1,58	1,32	1,74	1,61	10,81
	100	3,16	1,94	2,56	3,22	7,93
	200	6,32	2,83	3,72	6,44	5,77
	400	12,65	4,27	5,61	12,89	4,35
	600	18,97	5,59	7,35	19,33	3,80
	800	25,30	6,78	8,92	25,78	3,46
55 Löcher $r = 0,005 \text{ cm}$ $l = 0,019 \text{ cm}$	50	1,03	0,98	1,29	1,05	12,24
	100	2,07	1,51	1,99	2,11	9,43
	200	4,14	2,33	3,06	4,22	7,25
	400	8,28	3,50	4,61	8,44	5,46
	600	12,42	4,46	5,87	12,65	4,64
	800	16,55	5,22	6,87	16,87	4,07
76 Löcher $r = 0,0045 \text{ cm}$ $l = 0,016 \text{ cm}$	50	0,75	0,92	1,30	1,04	12,39
	100	1,50	1,42	2,01	2,09	9,61
	200	3,00	2,15	3,03	4,18	7,26
	400	5,99	3,24	4,57	8,36	5,47
	600	8,99	4,16	5,87	12,54	4,67
	800	11,98	4,92	6,94	16,72	4,16

Tabelle III. Viskose 3. 8 Proz. Zellulose, 5 Proz. NaOH. $\eta_0 = 130,5$ P.

36 Löcher $r = 0,005 \text{ cm}$ $l = 0,019 \text{ cm}$	50	1,57	1,45	1,91	1,60	11,93
	100	3,13	2,09	2,75	3,19	8,62
	200	6,26	3,03	3,99	6,38	6,25
	400	12,52	4,56	6,01	12,76	4,71
	600	18,79	5,96	7,84	19,14	4,10
	800	25,05	7,17	9,44	25,52	3,70
55 Löcher $r = 0,005 \text{ cm}$ $l = 0,019 \text{ cm}$	50	1,02	1,12	1,47	1,04	14,14
	100	2,05	1,67	2,20	2,09	10,51
	200	4,10	2,51	3,31	4,18	7,91
	400	8,20	3,73	4,91	8,35	5,88
	600	12,30	4,64	6,10	12,53	4,87
	800	16,40	5,42	7,12	16,70	4,26
76 Löcher $r = 0,0045 \text{ cm}$ $l = 0,014 \text{ cm}$	50	0,74	0,93	1,50	1,04	14,40
	100	1,48	1,35	2,18	2,07	10,52
	200	2,97	1,90	3,06	4,14	7,38
	400	5,94	2,74	4,39	8,29	5,30
	600	8,90	3,46	5,54	12,42	4,46
	800	11,87	3,89	6,24	16,56	3,77

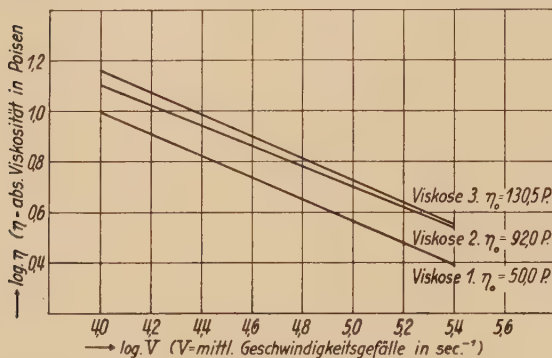


Fig. 2. Strukturviskosität der Viskose
(Messungen an Spinndüsen).

einstellen lassen, dürfte die $\log \eta - \log V$ -Kurve rationeller sein.

Aus den Tabellen und den Figuren geht deutlich hervor, daß Viskose unter den Spinnbedingungen in der Düse stark strukturviskos ist. Wenn wir die technisch mit den benutzten Düsen gesponnenen Titer ins Auge fassen (z. B. 120 Den. für die Düse mit 36, 150 Den. für die Düse mit 55 und 250 Den. für die Düse mit 76 Löchern), so ergibt sich dafür aus Tabelle I für die Viskose mit normaler η_0 (50 P.) im Mittel ein Geschwindigkeitsgefälle von $4 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$. Der zugehörige η -Wert ist dabei etwa 5 P. Diese Viskosität ist also rund 10mal niedriger wie die nach der üblichen Kugelfallmethode bestimmten Viskosität η_0 .

Der Fehler, mit dem die Düse-Viskosität durch die in § 2 diskutierten Strömungsabweichungen behaftet ist, läßt sich wie folgt abschätzen. Wir vergleichen dazu eine von Philippoff und Krüger untersuchte Viskose mit dem gleichen Zellulosegehalt und ungefähr dem gleichen D.P.G., für die diese Forscher in ihrem gut dimensionierten Kapillarviskosimeter die Fließkurve bestimmt haben. Aus Fig. 1 ihrer Arbeit errechnet sich eine η_0 von 64 P.; dieser Wert ist also durchaus vergleichbar mit unserer $\eta_0 = 50$ P. Bei dem mittleren Geschwindigkeitsgefälle $4 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ finden Philippoff und Krüger eine η von 2,5 P. Der wirkliche Strukturviskose Abfall der Viskosität dieser Viskose beträgt also rund 25:1, während wir bei den Spinndüsen nur rund 10:1 finden. Durch den viskositäts erhöhenden Einfluß der kurzen Kapillarlänge wird die Viskosität einer normalviskosen Viskose unter den Spinnbedingungen also etwa 2,5mal zu hoch berechnet, als sie nach Messungen an richtigen Kapillarviskosimetern

beim gleichen Geschwindigkeitsgefälle wirklich beträgt.

Die Größe der Abweichungen von der wirklichen Viskosität wird natürlich stark von der Form der Eintrittsöffnung der Düsenlöcher beeinflusst. Wie oben schon bemerkt, haben wir Düsen mit einer konisch gebohrten Innenöffnung verwendet. Bei vollständig zylindrischen Löchern kann erwartet werden, daß die Abweichungen wahrscheinlich größer sein werden, so daß das oben gefundene Verhältnis zwischen berechneter und wirklicher Viskosität von der Form der Löcher abhängig ist.

Man hat sich bisher nicht genügend gegenwärtig, daß die Strukturviskosität der Viskose den technischen Spinnprozeß überhaupt erst ermöglicht. Der Spinnndruck in der Düse beträgt unter normalen technischen Spinnbedingungen (Viskose Nr. 1) rund 2 At (Tabelle I). Wenn Viskose nicht strukturviskos wäre, würde der Spinnndruck 25mal so hoch sein, d. h. rund 50 At. Einem so hohen Druck können aber die Spinnndüse und die anderen Teile des Spinnaggregates keinesfalls widerstehen.

Obgleich diese Überlegungen in der Literatur noch nicht zu finden sind, dürften sie doch mehreren Kunstseidefachleuten geläufig sein. So sind z. B. die Resultate, die J. G. Weeldenburg im Forschungsinstitut der Algemeene Kunstzijde Unie (Arnhem, Holland) im Jahre 1932 bei der Untersuchung der Druckverhältnisse in der Spinnndüse erhalten hat, quantitativ mit unseren Ergebnissen in Übereinstimmung.

Wir vergleichen jetzt die drei Viskosen untereinander. Für die Viskosen 1 und 3, mit gleichem Laugengehalt aber verschiedenem D.P.G., beträgt das Verhältnis der η_0 -Werte 1:2,61. Unter den Spinnbedingungen ($V = 4 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$) beträgt das Verhältnis der „Viskositäten“ offenbar nur noch 1:1,47. Die beiden Viskosen haben sich also weitgehend genähert. Der oben gefundene „Viskositäts“-Abfall 10:1 ist also für Viskosen mit höherer η_0 offenbar noch erheblich größer.

Es ist eine bekannte technische Erfahrung, daß die Viskosität einer Viskose, bestimmt nach der Kugelfallmethode, nur von geringem Einfluß ist auf den Spinnprozeß. Die viskositätsausgleichende Wirkung der Strömungsverhältnisse in der Spinnndüse bietet die Erklärung für diese Tatsache.

Die Viskosität von Viskose 2, die nach der Kugelfallmethode bestimmt eine Mittelstellung zwischen Viskose 1 und 3 einnimmt, hat sich

bei hohen Schergeschwindigkeiten der von Viskose 3 genähert. Diese Viskosen 2 und 3 unterscheiden sich nur durch ihren Laugengehalt. Der niedrigere Laugengehalt (Viskose 3) dürfte einem größeren Assoziationsgrad der Teilchen, und folglich einer höheren Viskosität entsprechen. Dieser „Struktur“-Einfluß ist nun bei den hohen Schergeschwindigkeiten in der Düse weitgehend aufgehoben, und zwar in noch stärkerem Maße als die durch die Teilchenlänge (Abbaugrad) bedingten Unterschiede zwischen Viskose 1 und 3.

4. „Viskositäts“-Messungen an Spinn-
düsen beim Ausströmen im Spinnbad,
mit und ohne Abzug des Fadens.

In der Technik taucht die Düse in ein warmes Spinnbad von beispielsweise 45° C, und der gebildete Faden wird außerdem abgezogen. Beide Umstände tragen dazu bei, die im vorigen Abschnitt beim isothermen Ausströmen der Viskose an der Luft gemessenen Drucke zu erniedrigen, denn die Viskose nimmt in der Düse mehr oder weniger die höhere Temperatur des Spinnbades an, und der Abzug kann das Ausströmen erleichtern.

Tabelle IV gibt die für 100 bis 800 Den. für Viskose 1 gemessenen Drucke in der Düse, in Prozenten der beim isothermen Ausströmen an der Luft erhaltenen Werte aus Tabelle I.

Tabelle IV. Verhältnis der Drucke in den
Spinndüsen unter verschiedenen Aus-
strömungsbedingungen.

Titer Deniers	In der Luft bei 20° C	Im Spinnbad von 45° C ohne Abzug	Im Spinnbad von 45° C mit Abzug
100	100	70	57
200	100	77	64
400	100	80	76
600	100	83	81
800	100	84	83

Es zeigt sich erwartungsgemäß, daß beim Ausströmen im Spinnbad (ohne Abzug) die dünnsten Titer verhältnismäßig die größte Druckerniedrigung erfahren, da die Viskose dabei am vollständigsten durch das Bad erwärmt werden kann. Weiter zeigt sich, daß bei Anwendung eines Fadenabzugs (72 m/Min.) die niedrigeren Titer außerdem eine zusätzliche Druckerniedrigung erfahren, die starken Titer praktisch den gleichen Druck wie ohne Abzug behalten. Diese letzten Unterschiede dürften wohl mit dem Zurückziehen des Viskosemeniskus in die Kapillare und der dadurch verursachten Verkürzung der effektiven Kapillarlänge zusammenhängen.

Zusammenfassung.

Die unter technischen Spinnbedingungen aus Druckmessungen an Spinn-
düsen berechneten „Viskositäten“ von Viskoselösungen sind als Folge der Strukturviskosität eine Zehnerpotenz und mehr niedriger als die nach der üblichen Kugelfallmethode bestimmten η_0 -Werte und nehmen mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle noch weiter ab. Sie sind aber infolge der Abweichungen von der reinen laminaren Strömung noch einige Male höher als die, bei entsprechenden Geschwindigkeitsgefällen, von Philippoff und Krüger mit richtig-dimensionierten Kapillarviskosimetern bestimmten wirklichen Viskositäts-
werte.

Der strukturviskose Viskositätsabfall in der Spinn-
düse ist bei hochviskosen, weniger abgebauten Viskosen beträchtlich größer als bei niedrigerviskosen, so daß die Strömungsverhältnisse in der Spinn-
düse außerdem einen viskositätsausgleichenden Einfluß haben.

Beim Auspressen der Viskose im Spinnbad, besonders mit Abzug des Fadens, sind die „Viskositäts“-Werte etwas niedriger als beim isothermen Ausströmen der Viskose in Luft. Dieser Unterschied ist bei niedrigen Gesamt-
titern ausgeprägter als bei starken Titern.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien
und der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie, Breda Holland.

Röntgenspektrographische Verfolgung des Orientierungsvorganges beim Dehnen isotroper Zellulosefäden.¹⁾

Von P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer.

(Eingegangen am 30. Mai 1941)

A. Zielsetzung.

Die vorliegende Untersuchung stellt eine Gemeinschaftsarbeit aus den beiden genannten Laboratorien dar. Sie liefert im Anschluß an vorhergehende Untersuchungen^{1) 2)} einen Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge bei der Dehnung von isotropen Hydratzellulosefäden, die nach dem von Hermans und de Leeuw³⁾ entwickelten Verfahren hergestellt worden waren.

In einer früheren Gemeinschaftsarbeit²⁾ wurde für lufttrockene isotrope Fäden der Verlauf des Orientierungsvorganges als Funktion der Dehnung auf röntgenspektroskopischem Wege quantitativ verfolgt. Die Ergebnisse wurden diskutiert mit Bezug auf die von O. Kratky ausgearbeiteten theoretischen Überlegungen über den Deformationsmechanismus. Inzwischen liegen eine Reihe von quantitativen Untersuchungen von Hermans und Mitarbeitern⁴⁾ über die Dehnungsvorgänge bei in verschiedenem Maße gequollenen isotropen Fäden vor. Der Orientierungsverlauf wurde dabei auf dem Wege der Quellungsanisotropie und der Doppelbrechung verfolgt. Es erschien nun erwünscht, auch die röntgenspektroskopische Methode auf die gleichen Objekte anzuwenden und die Ergebnisse zu vergleichen. Dies wurde nach einem gemeinsamen Plane durchgeführt. In einem Laboratorium [Hermans⁵⁾] wurden die Faserpräparate hergestellt, im anderen (Kratky und Treer) die Untersuchung derselben durchgeführt.

¹⁾ Die vorliegende Mitteilung schließt sich an die beiden Reihen an: „Zum mizellaren Aufbau und Deformationsmechanismus der Faserstoffe“ von O. Kratky und Mitarbeitern und „Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose“ von P. H. Hermans und Mitarbeitern. (Zum größten Teil in der Kolloid-Zeitschrift erschienen.)

²⁾ Siehe besonders: P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).

³⁾ P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 300 (1937).

⁴⁾ P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **87**, 296; **88**, 172; **89**, 344, 349 (1939); Z. physik. Chem. Abt. A. **185**, 260 (1939).

⁵⁾ Hermans möchte an dieser Stelle die Mitarbeit von P. Platzek bei der Ausführung der Versuche erwähnen.

In dieser Veröffentlichung sollen im wesentlichen die Versuchsergebnisse mitgeteilt werden. Eine Diskussion im Hinblick auf den mizellaren Aufbau und den Mechanismus der Orientierung bei der Dehnung wird erst in folgenden Arbeiten erfolgen, und zwar unabhängig von Kratky und Treer einerseits und von Hermans und Mitarbeitern andererseits. Da die in Entwicklung begriffenen theoretischen Ansichten in den beiden Laboratorien etwas auseinandergehen, schien uns dieser Weg am zweckmäßigsten.

Die Dehnung wurde an Fäden in folgenden Quellungszuständen vorgenommen:

1. lufttrocken,
2. nach Lufttrocknung wieder gequollen (Quellungsgrad $q = \text{ca. } 2$),
3. frisch aus Xanthogenat regeneriert (also noch nie vollständig entquollen; $q = \text{ca. } 6$),
4. frische Xanthogenatfäden ($q = \text{ca. } 12$).

In den Fällen 1, 2 und 3 wurde gleich nach der Dehnung die Orientierung des kristallisierten Anteiles untersucht. Außerdem erfolgte in den Fällen 2, 3 und 4 anschließend an die Dehnung eine Trocknung an der Luft und nach dieser die Aufnahme des Röntgendiagrammes. Bei der Dehnung gemäß 1 und 4 wurde also nur im trockenen bzw. getrockneten Zustand das Röntgenbild aufgenommen, bei 2 und 3 sowohl im gequollenen Zustand als auch nach anschließender Trocknung.

Die gestellte Aufgabe ist in allen Fällen die möglichst quantitative Verfolgung des Ordnungsverlaufes bei der Dehnung. In den Fällen 2 und 3 soll außerdem untersucht werden, ob bei der an die Dehnung anschließenden Trocknung eine zusätzliche Orientierungsänderung erfolgt.

B. Allgemeines über die Auswertung der Röntgendiagramme.

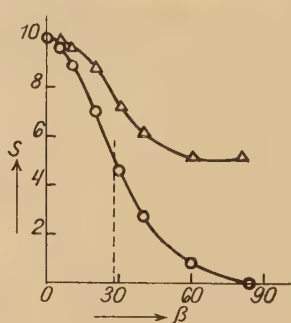
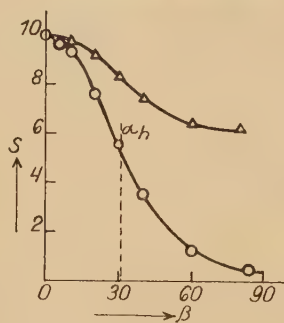
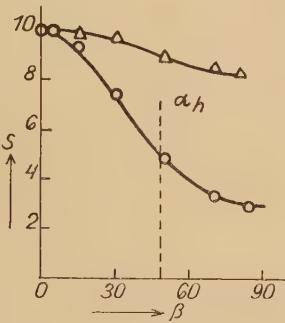
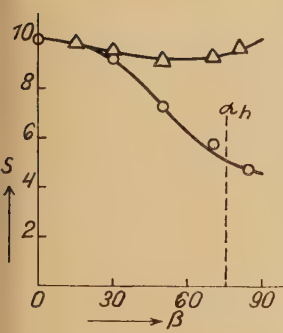
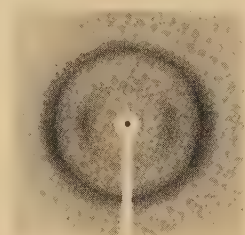
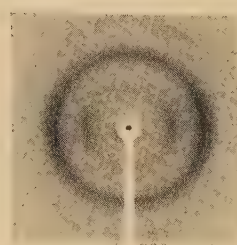
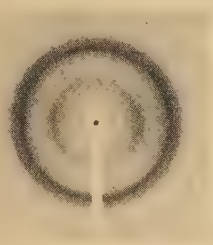
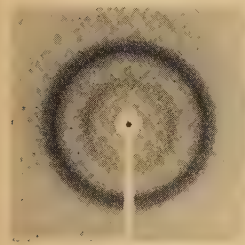
Es ist zweckmäßig, das Methodische voranzustellen, weil dann die speziellen Ergebnisse in übersichtlicher Weise gebracht werden können. Zu dem bezüglich der Herstellung und Photometrierung der Röntgenaufnahmen in einer vorangegangenen Untersuchung²⁾ Gesagten seien einige ergänzende Bemerkungen gemacht. Es wurde darauf geachtet, die allgemeine Schwärzung

Nr. 2

Nr. 3

Nr. 4

Nr. 5



Nr. 6

Nr. 30

Nr. 33

Nr. 34

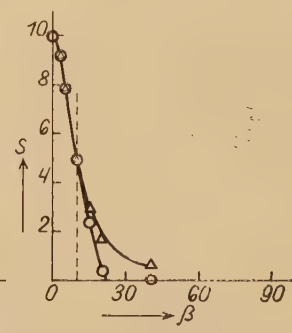
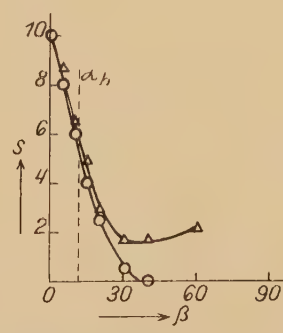
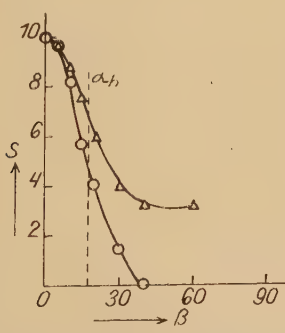
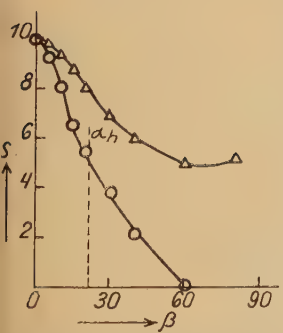
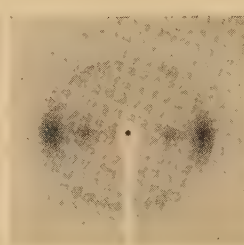
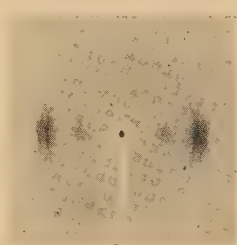
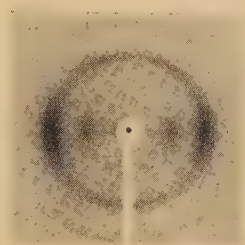
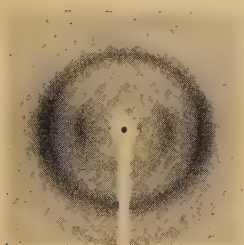


Fig. 1. Nach steigender Güte der Orientierung geordnete Röntgendiagramme mit zugehörigem Intensitätsverlauf von A_0 und A_3 , gemessen durch die Schwärzung längs der Debye-Scherrer-Kreise dieser Interferenzen. Die Halbwertsbreite α_h für A_0 ist eingezeichnet.

des Untergrundes, soweit sie von der Streuung der durchstrahlten Luftsäule herrührt, möglichst auszuschalten. Dies gelang leicht durch Abfangen des Primärstrahles einige Zentimeter vor dem

Film⁶⁾. Auch der von der Bremsstrahlung herrührende Untergrund wurde durch Filterung der

⁶⁾ Vgl. O. Kratky und F. Schosberger, Z. physik. Chem., Abt. B. 39, 150 (1938).

Kupferstrahlung mit Nickelfolie und Anwendung einer Scheitelspannung von nur 35 kV ausreichend niedrig gehalten.

Etwa die Hälfte aller Aufnahmen wurde, wie seinerzeit beschrieben, entlang mehrerer Radien photometriert und aus der Gesamtheit dieser Photometerkurven der Intensitätsverlauf entlang der einzelnen Interferenzkreise („Sicheln“) bestimmt. In den Fig. 1—7 ist dann immer auf der Abszisse der Winkelabstand vom Äquator, auf der Ordinate die zugehörige Intensität aufgetragen, und zwar stets für die innerste Interferenz A_0 , nur in Fig. 1 auch für die nächste Interferenz A_3 . Verwertet wird in der vorliegenden Arbeit immer nur der Verlauf längs A_0 .

Stets wurde bei der Auswertung eine Korrektur angebracht. Aus Fig. 2, die sich auf einen

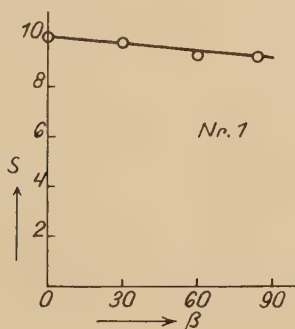


Fig. 2. Intensitätsverlauf von A_0 für einen ungedehnten Faden. Der Abfall ist durch ungleichmäßige Absorption bedingt.

ungedehnten Faden bezieht, sieht man, daß die Intensität gegen den Pol hin einen leichten Abfall zeigt. Dieser ist durch Absorption bedingt, da die nach dem Pol austretenden Strahlen einen längeren Weg im Präparat zurücklegen müssen als die auf den Äquator fallenden. Dem Effekt wurde bei der Auswertung der anderen Diagramme orientierter Fäden in der Weise Rechnung getragen, daß die aus den Photometerkurven entnommenen Intensitäten mit einem winkelabhängigen Faktor durchmultipliziert wurden, der — wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist — von 1 (bei $\beta = 0^\circ$) bis 0,9 (bei $\beta = 90^\circ$) variiert. Die Richtigkeit der Deutung ergibt sich daraus, daß auf der Röntgenaufnahme des ungedehnten Fadens mit Mo-Strahlung, wo die Absorptionseffekte sehr viel schwächer sind, ein derartiger Abfall nicht merklich eintritt.

Die bei weitem schwerstwiegende Fehlerquelle ergibt sich aus der Notwendigkeit, die gemessene Gesamtstreuung richtig auf allgemeinen Untergrund und eigentliche Interferenz aufzuteilen. Selbstverständlich wird die Schwierigkeit um so größer, je intensiver der allgemeine Untergrund ist. Dieser wächst aber mit dem Quellungsgrad, so daß die photometrische Auswertung bei Aufnahmen von hochgequollenen Fäden mit beträchtlichen Fehlern behaftet ist. In diesen Fällen hat sich eine visuelle Beurteilung der Diagramme als zweckmäßig erwiesen. Wie dieselbe vorzunehmen ist, wird an Hand der Fig. 1 ohne weiteres klar, wo die Diagramme einer Reihe verschiedenen gut orientierter Fäden abgebildet sind. Hätte man die Aufgabe, diese Diagramme nach steigendem Orientierungsgrad zu ordnen, so würde man aus dem Habitus des Gesamtdiagramms — nicht nur der Streuung der innersten Interferenz A_0 — zweifellos die vorliegende Reihenfolge wählen. Tatsächlich zeigt auch der neben den Diagrammen abgebildete, photometrisch vermessene Intensitätsverlauf von A_0 und A_3 den gleichen Gang. Man ist also in der Lage, auf Grund der visuellen Beurteilung ein nicht photometriertes Diagramm in eine vorgegebene Reihe photometrierter richtig einzureihen.

Für eine übersichtliche Zusammenstellung der Versuchsergebnisse ist es zweckmäßig, die Güte der Orientierung durch eine Kennzahl auszudrücken. Wir haben dazu einfach aus der Intensitätskurve für A_0 jenen vom Äquator aus gerechneten Winkel α_h entnommen, in welchen die Intensität auf die Hälfte ihres maximalen Wertes abgesunken ist. Bei photometrierten Aufnahmen ist dieser Winkel also unmittelbar aus der Intensitätskurve längs A_0 abzulesen, bei visuell beurteilten Aufnahmen hat man durch die Einreihung auf das Intervall zwischen dem nächst besser und nächst schlechter orientierten photometrisch vermessenen Diagramm eingengt und kann innerhalb desselben den Winkel durch Abschätzung festlegen. Da die Bezugsreihe eine genügend dichte Skala von α_h -Werten darstellt (vgl. die α_h -Werte mit Stern in Tabelle II, die alle durch Photometrierung erhalten wurden), so haftet einem solchen Vorgehen kaum eine größere Ungenauigkeit als der Photometrierung an.

C. Versuche.

Serie 1: Versuche an luftgetrockneten Fäden.

Eine Wiederholung gleichartiger früherer Versuche²⁾ schien uns aus mehreren Gründen zweckmäßig:

- 1. das damals aus Breda nach Wien über- sandte Material war schon etwas gealtert, bevor an die Röntgenversuche geschritten werden konnte. Es ließen sich deshalb keine über $v = 1,82$ hinausgehenden Dehnungen erzielen, während an frischem Material Dehnungen bis $v = 2,05$ mög- lich sind.
- 2. Die Gleichmäßigkeit der Dehnung entlang des Fadens war nicht genügend genau kontrolliert worden.
- 3. Es bestand die Hoffnung, durch die am Anfang des vorigen Abschnittes angedeuteten Maßnahmen klarere und daher genauer vermeß- bare Bilder zu erhalten.

Die Herstellung der Fäden erfolgte nach dem von Hermans und de Leeuw³⁾ angegebenen Verfahren. Es werden dabei isotrope Xantho- genatfäden erhalten, die man zur Überführung in Zellulose im frischen Fällbad zunächst zwei Stunden auf, hierauf drei Stunden im Wasserbad erhitzt und dann mit kalkfreiem Wasser wäscht. Die Trocknung erfolgt an der Luft, hängend und unter ganz geringer Belastung (1 g pro Faden, d. i. etwa 1 g pro 1 qmm).

Bei der Herstellung der Proben für die Röntgenuntersuchung wurde der lufttrockene Faden von 20 cm Länge im Schopper'schen Dynamometer zuerst mit einer Geschwindigkeit

von 6 cm pro Minute auf einen bestimmten Deh- nungsgrad gebracht, der in der Spalte 2 der Ta- belle I als „Vordehnung“ aufgeführt ist. Auf dieser Länge wurde eine Minute gehalten und dann entspannt. Es erfolgte fast momentan eine beträchtliche Rückschrumpfung auf die in Spalten angeführten Dehnungsgrade, der sich eine ganz langsam verlaufende Schrumpfung anschließt. Der nach acht Tagen erreichte Wert ist, wie neuerliche Messungen nach etwa drei Monaten zeigten, als Endwert anzusehen. Er ist in der Tabelle in Spalte 4 als solcher aufgeführt. Spalte 1 enthält laufende Versuchsnummern, die auch den in Tabelle II verwendeten entsprechen.

Fig. 3 gibt nun den Schwärzungsverlauf von A_0 für sämtliche in Tabelle I beschriebenen

Tabelle I. Dehnungsgrade der lufttrockenen Fäden.

Versuchs- nummer	Vor- dehnung	Wert gleich nach Entspannung	Endwert
1	1,00	1,00	1,00
2	1,25	1,17	1,17
3	1,50	1,43	1,41
4	1,75	1,65	1,63
5	2,00	1,90	1,89
6	2,10	1,97	1,96
7	2,23	2,07	2,05

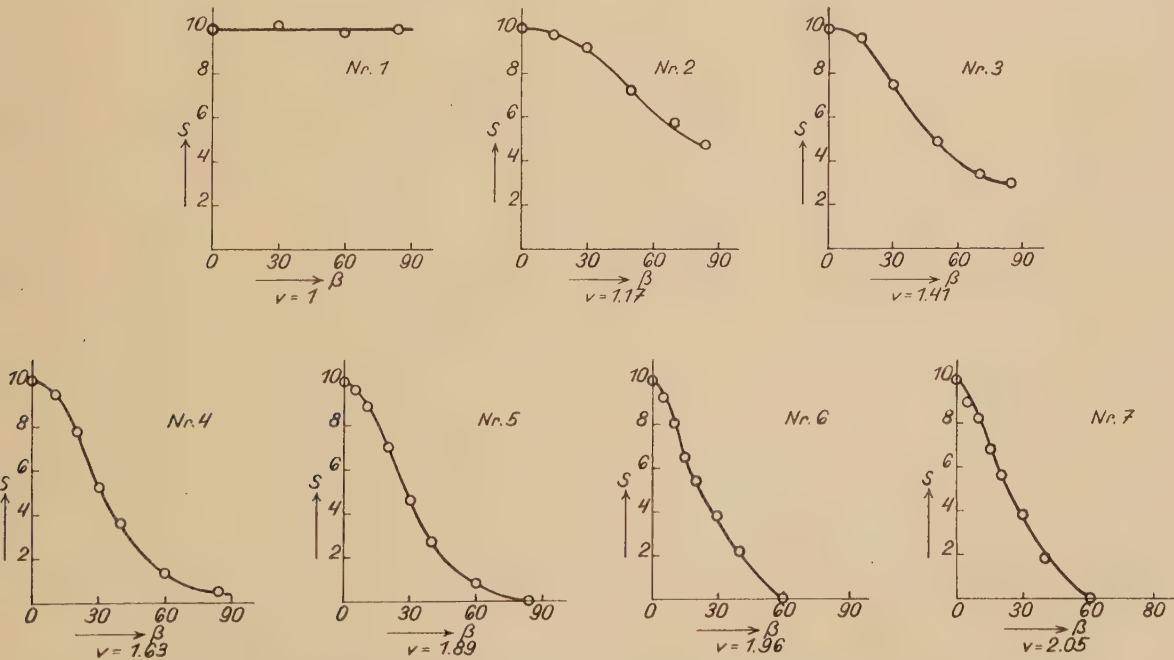


Fig. 3. Intensitätsverlauf von A_0 für im trockenen Zustand gedehnte Fäden (Serie 1). Die Werte sind bereits auf Absorption korrigiert.

Tabelle II.

Serie	Versuchs- nummer	v	An- fangs- q	End- q	$a_h(\dagger)$	a_m	Q	v_t
Serie I lufttrocken gedehnt	1	1,00	1	1	—	—	1,00	1,00
	2	1,17			75 *	51	1,04	1,17
	3	1,41			48 *	38	2,2	1,41
	4	1,63			31 *	31,5	3,1	1,63
	5	1,89			27,5 *	27,5	4,6	1,89
	6	1,96			22,5 *	24,7	5,2	1,96
	7	2,05			22,5 *	24	5,5	2,05
Serie II Wiedergequollen gedehnt, naß aufgenommen	8	1,50	2,16	2,16	38 *	35	2,5	—
	9	2,10			22,5	19	9,6	2,38
	10	2,32			17,5	15,5	14	2,67
	11	2,35			17,5	15	14,7	2,71
	12	2,50			15 *	14	17,0	2,90
Serie II Wiedergequollen gedehnt, getrocknet aufgenommen	13	1,50 (1,66)	2,16	2,16	25 *	29,5	3,6	1,74
	14	2,10 (2,18)			17,5	17,5	11,2	2,49
	15	2,32 (2,37)			15,0	14,5	15	2,74
	16	2,50 (2,52)			12,5 *	13,5	18	2,92
Serie III frischgequollen gedehnt, naß aufgenommen	17	1,32	5,8	4,6	40	24,5	5,4	1,98
	18	1,50	5,8	4,1	27,5	18,5	10	2,40
	19	1,56	6,1	4,2	22,5	17	11,6	2,52
	20	1,66	6,1	4,0	20	15	14,6	2,70
	21	1,75	5,8	3,2	17,5	14	17,2	2,86
	22	1,92	5,8	2,7	13,5	12	22,0	3,14
Serie III frisch gequollen gedehnt, getrocknet aufgenommen	23	1,32	5,8	4,6	39	24,5	5,4	1,98
	24	1,35	6,1	5,6	36	22,5	6,4	2,10
	25	1,40	5,9	—	30 *	21	7,2	2,18
	26	1,50	5,8	4,1	22,5	18,5	10,0	2,40
	27	1,56	6,1	4,2	21	17	11,6	2,52
	28	1,66	6,1	4,0	19	15	14,6	2,70
	29	1,75	5,8	3,2	17,5	14	17,2	2,86
	30	1,77	5,9	—	17,5 *	13	19,0	2,97
	31	1,92	5,8	2,7	13,5	12	22,0	3,14
Serie IV als Xanthogenat gedehnt	32	1,32	10,5	—	22,5 *	16,5	2,6	2,58
	33	1,85		—	12,5 *	8,5	36,0	3,96
	34	2,20		—	10 *	—	40	4,60

†) Die mit * bezeichneten a_h -Werte sind photometrisch bestimmt, die übrigen visuell eingereicht.

Fäden. Die meisten der zugehörigen Röntgenbilder sind in Fig. 1 wiedergegeben (kenntlich an den Nummern).

Ein Vergleich mit den seinerzeitigen Messungen von Hermans, Kratky und Platzek²⁾ ergibt innerhalb des damals untersuchten Dehnungsbereiches eine befriedigende Übereinstimmung. Insoweit kleinere Unterschiede auftreten, kann in Anbetracht der verbesserten experimentellen Grundlagen den jetzt erhaltenen Werten der Vorzug eingeräumt werden. Wir kommen auf die Messungen in der zusammenfassenden Betrachtung noch einmal zurück.

Serie 2: Versuche an wiedergequollenen Fäden.

In der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise wurden trockene isotrope Hydratzellulosefäden hergestellt und in Wasser bei Zimmertemperatur mehrere Stunden lang gequollen. Dabei stellte sich ein Endwert der Quellung von etwa $q = 2,16$ ein. Nun wurde im Ambronn'schen Dehnungsapparat in Wasser im Verlauf von 30 bis 60 Minuten auf die gewünschte Länge gedehnt und im eingespannten Zustand unter Berieselung mit Wasser das Röntgendiagramm aufgenommen. Die Fig. 4 zeigt zwei solcher Diagramme nebst dem aus den Photometerkurven erschlossenen

Nr. 8

Nr. 12

Nr. 13

Nr. 16

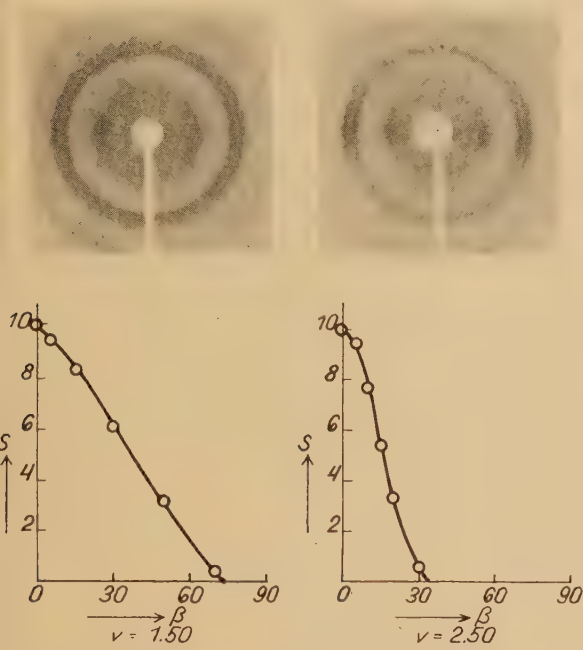


Fig. 4. Röntgendiagramme mit zugehörigem Intensitätsverlauf von A_0 für Fäden, die im wiedergequollenen Zustand gedehnt und naß aufgenommen wurden (aus Serie 2).

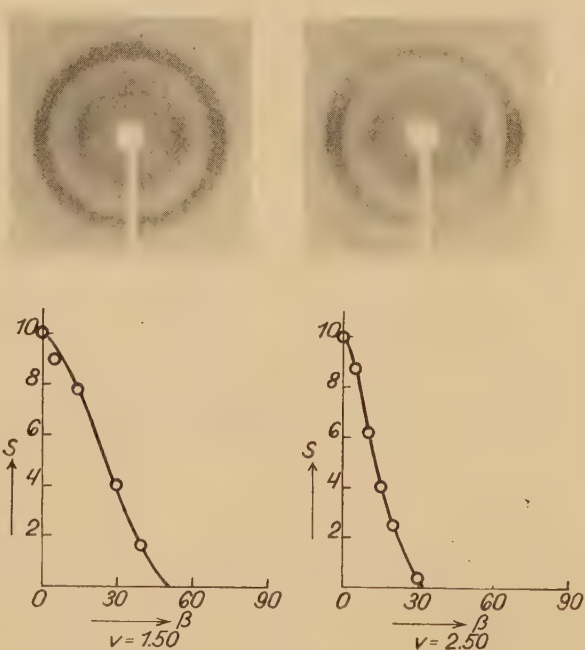


Fig. 5. Röntgendiagramme mit zugehörigem Intensitätsverlauf von A_0 für Fäden, die im wiedergequollenen Zustand gedehnt, bei konstanter Länge getrocknet und unter Spannung aufgenommen wurden (aus Serie 2).

Verlauf von A_0 . Die Interferenzen treten zufolge der starken Streuung des Wassers wesentlich schwächer hervor als bei den trockenen Fäden und die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind daher mit größeren Unsicherheiten behaftet. Drei weitere Aufnahmen dieser Reihe wurden visuell eingereiht.

Vier dieser Fäden wurden nun im eingespannten Zustand, also bei konstanter Länge, getrocknet und wieder das Röntgendiagramm aufgenommen. Fig. 5 zeigt zwei dieser Diagramme nebst dem dazugehörigen Intensitätsverlauf von A_0 ; die beiden anderen Diagramme wurden visuell eingereiht. Tabelle II bringt sämtliche v - und α_h -Werte der Serie 2.

Im Hinblick auf die spätere Verwertung dieser Versuche ist die Feststellung interessant, inwieweit bei der Trocknung ohne Spannung eine Orientierungsänderung erfolgt. Da sich bei spannungsloser Trocknung der Faden jedoch merklich verkürzt, ist die tatsächlich bei konstanter Länge vorgenommene Trocknung demgegenüber als zusätzliche Dehnung aufzufassen. Wenn man den Faden z. B. auf $v = 1,50$ gedehnt hat und nun bei konstanter Länge trocknet, so wird man plausibler

Weise als neuen Dehnungsgrad diejenige Dehnung $v_{\text{kor.}} > 1,50$ auffassen, auf welche man den Faden hätte dehnen müssen, damit er bei spannungsloser Trocknung gerade auf $v = 1,50$ zurückgeschrumpft wäre; beim gewählten Beispiel wäre es ein Dehnungsgrad von $v = 1,66$. In Tabelle II sind bei den Fäden dieser Reihe demgemäß neben den eigentlichen v -Werten die in der beschriebenen Weise korrigierten Werte in Klammern angegeben. Ihre Ermittlung erfolgte experimentell.

Serie 3: Versuche an frisch gequollenen Fäden.

Von diesen hochgequollenen Fäden wurden nur sehr flau Diagramme erhalten, deren photometrische Vermessung wenig erfolgversprechend war. Wir begnügten uns mit der visuellen Einreihung der Diagramme in die Serie der photometrierten und gelangten zu den in Tabelle II zusammengestellten Ergebnissen. Bei der Dehnung erfolgt, wie Tabelle II zeigt, eine Entquellung, wobei der Quellungsgrad q am Ende der Dehnung um so mehr unter dem Anfangsquellungsgrad liegt, je höher der Dehnungsgrad ist.

Nach der Dehnung wurde ohne Spannung getrocknet und wieder aufgenommen. Zwei der

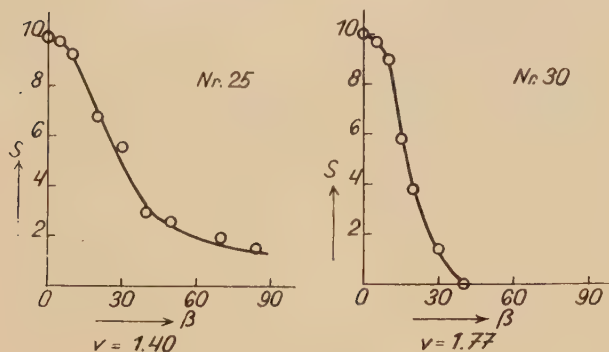


Fig. 6. Intensitätsverlauf von A_0 für Fäden, die im frisch gefällten Zustand gedehnt und nach spannungsloser Trocknung aufgenommen wurden (aus Serie 3).

Aufnahmen wurden photometriert — Intensitätsverlauf längs A_0 in Fig. 6 — und die restlichen visuell eingereiht. Tabelle II enthält das gesamte Zahlenmaterial.

Serie 4: Versuche an als Xanthogenat gedehnten Fäden.

Frisch gefälltes Xanthogenat wurde gedehnt, entspannt, in Zellulose verwandelt und ohne Spannung getrocknet. Der gedehnte Xanthogenatfaden lieferte noch kein brauchbares Diagramm, daher erfolgte hier die Beschränkung auf die Untersuchung der regenerierten Zellulose, und zwar des getrockneten Fadens. Fig. 7 zeigt von dreien in dieser Weise erhaltenen Diagrammen den Intensitätsverlauf von A_0 . Tabelle II enthält alle interessierenden Daten.

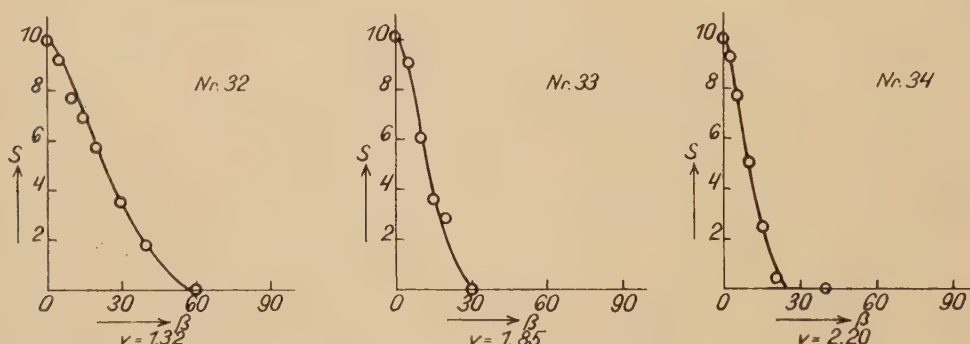


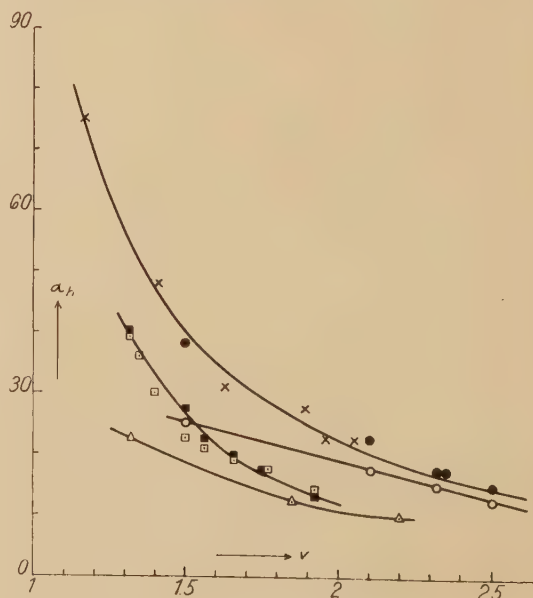
Fig. 7. Intensitätsverlauf von A_0 für Fäden, die als Xanthogenat gedehnt, entspannt, in Zellulose verwandelt, ohne Spannung getrocknet und dann aufgenommen wurden.

D. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Das in Tabelle II zusammengestellte Gesamtmaterial überblicken wir am besten, indem wir in einem Diagramm a_h alle Werte gegen den Dehnungsgrad v auftragen — Fig. 8 — und immer die zu einer Serie gehörigen Punkte durch einen Linienzug miteinander verbinden. Bei den wie-

Fig. 8. Zusammenhang zwischen dem Dehnungsgrad v und der Halbwertsbreite a_h der Interferenz A_0 für sämtliche untersuchten Fäden. Zusammengehörige Punkte sind durch je eine Kurve verbunden. Die Zeichen bedeuten:

- × trocken gedehnt,
- im wiedergequollenen Zustand gedehnt, naß aufgenommen,
- im wiedergequollenen Zustand gedehnt, eingespannt getrocknet,
- im frischgequollenen Zustand gedehnt, naß aufgenommen,
- im frischgequollenen Zustand gedehnt, ohne Spannung getrocknet,
- △ als Xanthogenat gedehnt, ohne Spannung verwandelt und getrocknet.



dergequollenen und vor der Aufnahme getrockneten Fäden haben wir dabei das korrigierte v verwendet, welches sich aus der Berücksichtigung des Umstandes ergab, daß die Schrumpfung bei der Trocknung verhindert wurde. Aus der Fig. 8 entnehmen wir dann unmittelbar die folgenden Ergebnisse:

1. die trocken und naß aufgenommenen Präparate der Serie 3 (frisch gequollen gedehnte Fäden) unterscheiden sich voneinander wenig, d. h. sie liegen praktisch auf einer einzigen gemeinsamen Kurve; wir können daraus schließen, daß bei der Trocknung des frisch gequollenen Fadens keine oder höchstens eine geringfügige zusätzliche Orientierung erfolgt.

2. Ein analoger Vergleich bei den trocken und naß aufgenommenen Diagrammen der Serie 2 (wieder gequollen gedehnte Fäden) zeigt, daß hier die beiden Gruppen von Punkten auf zwei merklich voneinander verschiedenen Kurven liegen, und zwar kommen den getrockneten Präparaten durchwegs kleinere a_h -Werte zu, sie haben also eine bessere Orientierung. Immerhin ist zu bemerken, daß bei den naß aufgenommenen Fäden die Diagramme nur unsicher auswertbar sind, so daß dieses Ergebnis mit einem gewissen Vorbehalt aufzunehmen ist.

3. Die Fig. 8 zeigt klar, daß die Orientierung in Funktion des Dehnungsgrades um so rascher erfolgt, je höher der Quellungsgrad des Fadens ist.

Dieses letztere Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den von Hermans mit Hilfe der Methode der Quellungsanisotropie am gleichen Material gemachten Feststellungen^{7, 8)}. Hermans und Platzek haben nämlich auf theoretischem Wege eine quantitative Beziehung zwischen dem Wert der Quellungsanisotropie und einem in geeigneter Weise definierten mittleren Orientierungswinkel a_m abgeleitet. In Tabelle II sind außer den jetzt bestimmten a_h -Werten auch die a_m -Werte nach Hermans zusammengestellt. Letztere sind so erhalten, daß zu jedem Wert des Dehnungsgrades aus einer am gleichen Material aufgenommenen experimentellen Kurve der zugehörige Wert der Quellungsanisotropie Q (vorletzte Spalte der Tabelle II) bestimmt und aus diesem dann der a_m -Wert nach Hermans berechnet wurde.

Man sieht, daß die a_m - und a_h -Werte bei höheren Orientierungsgraden zahlenmäßig gut

übereinstimmen und bei den niederen Orientierungsgraden jedenfalls symbar verlaufen. Wegen der verschiedenen Bedeutung von a_m und a_h ist eine völlige Übereinstimmung in diesem Gebiet unmöglich. Man ersieht dies sofort aus der Bemerkung, daß für einen unorientierten Faden a_m nach der Definition einen Wert von etwa 55° hat, während a_h hier überhaupt noch nicht definiert werden kann. Erst in dem Moment, wo die Intensität von A_0 am Zenith der Aufnahme, also bei $\alpha = 90^\circ$, auf die Hälfte des maximalen Wertes abgesunken ist, hat a_h nach unserer Definition den Wert von 90° und verkleinert sich dann bei weiterer Dehnung. Wenn also bei kleinen Dehnungen notwendig größere Unterschiede zwischen a_h und a_m auftreten müssen, so läßt sich andererseits plausibel machen, daß sich bei höheren Dehnungen die beiden Werte nähern.

Es dürfte durch diese Untersuchungen die Brauchbarkeit der Methode der Quellungsanisotropie für die Beurteilung des Orientierungszustandes dieser Objekte erwiesen sein. Die Quellungsmethode hat den Vorzug großer Einfachheit; es sei aber darauf hingewiesen, daß ihre Übertragung auf andere Objekte noch mit Vorsicht zu handhaben ist. Auch die polarisationsoptischen Untersuchungen von Hermans und Platzek⁹⁾ führten schon zum Ergebnis, daß die Orientierungsgeschwindigkeit in Funktion der Dehnung mit dem Quellungsgrad zunimmt, doch eignen sich diese Messungen zufolge der dort aufgefundenen komplizierten Verhältnisse nicht zu einem quantitativen Vergleich.

Zusammenfassung.

1. Die mizellare Orientierung bei der Dehnung isotroper Hydratzellulosefäden von verschiedenen Quellungsgraden ($q = 1$ bis $q = 10,5$) wird röntgenographisch verfolgt.

2. Der Verlauf der Orientierung in Funktion des Dehnungsgrades bei luftgetrockneten Fäden ergibt im wesentlichen Übereinstimmung mit den früheren gleichartigen Versuchen von Hermans, Kratky und Platzek.

3. Der Vergleich von Fäden verschiedenen Quellungsgrades zeigt, daß die Orientierung bei der Dehnung um so rascher erfolgt, je höher der Quellungsgrad ist. Dieses Ergebnis wurde schon früher von Hermans und Mitarbeitern aus Messungen der Quellungsanisotropie und der optischen Anisotropie der gleichen Objekte abgeleitet und findet somit hierdurch eine qualitative Bestätigung.

⁷⁾ P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, loc. cit. P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939). P. H. Hermans und P. Platzek, Cellulosechemie **18**, 97 (1940).

⁸⁾ Auch die polarisationsoptischen Untersuchungen dieses Autors geben in qualitativer Hinsicht ein gleiches Ergebnis.

⁹⁾ P. H. Hermans und P. Platzek, Z. physik. Chem., Abt. A. **185**, 260 (1939).

4. Zwischen den aus den Röntgendaten abgeleiteten und den unter Zugrundelegung der Quellungsanisotropie theoretisch berechneten Orientierungsgraden besteht im großen und ganzen annähernd quantitative Übereinstimmung.

* * *

Der röntgenographische Teil der Untersuchung wurde am I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien durchgeführt. Die Auswertung und der Abschluß der Arbeit erfolgte am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie

und Elektrochemie in Berlin-Dahlem. Den Direktoren der beiden Institute, Herrn Prof. Dr. L. Ebert und Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen, sagen wir für ihr Interesse und die Unterstützung unseren ergebensten Dank.

Mittel zur Durchführung der Röntgenversuche wurden uns teils vom Reichsforschungsrat, teils vom Deutschen Zellwollring zur Verfügung gestellt, wiewohl letzterer auch dem einen von uns (Treer) ein Stipendium verliehen hatte. Dem Reichsforschungsrat und dem Deutschen Zellwollring danken wir dafür verbindlichst.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzylde Industrie Breda, Holland.

Über Feinbau und Deformationsmechanismus der Hydratzellulose.

XVII¹⁾. Über den Verlauf der Orientierung als Funktion des Dehnungs- und Quellungsgrades.

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken, Holland).

(Eingegangen am 22. Mai 1941)

In der voranstehenden gemeinschaftlichen Arbeit mit den Herren O. Kratky und R. Treer finden die früher von mir aus Messungen der Quellungsanisotropie abgeleiteten Ergebnisse über den Orientierungsverlauf bei der Dehnung isotroper Hydratzellulosefäden verschiedenen Quellungsgrades eine Bestätigung durch quantitative röntgenspektrographische Versuche. Damit hat die Anwendbarkeit der von uns eingeführten, experimentell äußerst einfach zu handhabenden Methode der Quellungsanisotropie (die nur Dicken- und Längenmessungen erfordert) eine weitere Begründung erfahren. Zugleich damit wird das Interesse erhöht einerseits für die auffallenden Beziehungen, die wir zwischen dem Verlauf der Quellungsanisotropie und den Spannungs-Dehnungsdiagrammen aufgefunden haben, andererseits für den in vorläufigen Versuchen aufgedeckten merkwürdigen Einfluß der Konzentration der Viskose auf den Orientierungsverlauf der daraus hergestellten Fäden²⁾. Diese Untersuchungen sollen daher noch fortgesetzt und erweitert werden.

Aus Quellungs-, optischen und Röntgenversuchen steht nunmehr fest, daß beim Dehnen isotroper Fäden verschiedenen Quellungsgrades, die alle aus dem gleichen Material von isotrop gesponnenen Xanthogenatfäden hergestellt wor-

den sind, die Orientierung als Funktion des angewandten Dehnungsgrades v um so rascher erfolgt, je höher der Quellungsgrad q liegt. Jedes Bild des Feinbaues und des Deformationsmechanismus soll demnach in erster Linie dieser Tatsache Rechnung tragen.

Nun haben wir früher darauf hingewiesen, daß jedem Dehnungsgrad v in gequollenem Zustande ein anderer, „auf den trockenen Zustand bezogener“ und ebenfalls experimentell definierter Dehnungsgrad v_t zugeordnet werden kann, den wir als den „charakteristischen Dehnungsgrad“ bezeichnet haben³⁾. Diese beiden Dehnungsgrade stehen zueinander in Beziehung nach der Formel

$$v_t = \frac{1}{1 + L} \cdot q^{1/3} \cdot v,$$

(L = spez. Längenquellung des gedehnten Fadens; q = Quellungsgrad⁴⁾ des isotropen Fadens.)

Wegen der unseres Erachtens grundlegenden Bedeutung dieser Überlegungen bei allen Deformationsversuchen mit gequollenen Fäden seien sie hier noch einmal an Hand der Fig. 1 erläutert. Diese stellt das Ergebnis eines einfachen Versuches dar.

Faden 1 ist ein frischer, gequollener, isotroper Faden von der Länge 224 mm und mit dem Quellungsgrad $q = 11,2$. Beim Trocknen schrumpft er in allen Dimensionen gleichmäßig, und zwar um

$$q^{-1/3} = \frac{1}{2,24} \text{ ein, und man erhält Faden 3 mit der}$$

¹⁾ XV. und XVI. Mitteilung Z. physik. Chem. Abt. A 185, 260 (1939); vgl. auch P. H. Hermans, Proc. Akad. Sci. Amsterdam 43, 1032 (1940); Cellulosechem. 18, 97 (1940).

²⁾ Proc. Akad. Sci. Amsterdam 42, 798 (1939); Kolloid-Z. 89, 344, 349 (1939).

³⁾ Siehe z. B. Kolloid-Z. 89, 344 (1939).

⁴⁾ q = Volum des gequollenen durch Volum des absolut trockenen Fadens.

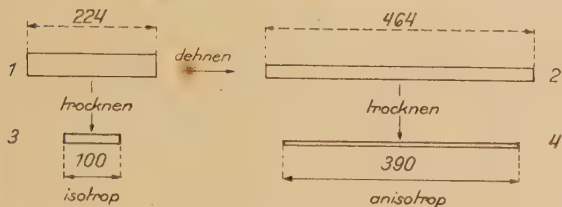


Fig. 1

Länge 100 mm. Dehnt man den gequollenen isotropen Faden 1 um $v = 2,07$, dann erhält man Faden 2 mit der Länge $2,07 \cdot 224 = 464$ mm. Dieser ist nun stark anisotrop geworden; beim Trocknen schrumpft er daher anisotrop, und zwar viel mehr in der Dicke als in der Länge. Man erhält Faden 4 von der Länge 390 mm. Faden 4 ist nun 3,9mal länger als Faden 1.

Durch eine Dehnung von $v = 2,07$ im gequollenen Zustand wird also ein „auf den trockenen Zustand“ bezogener Dehnungsgrad $v_t = 3,9$ erreicht. Die obengenannte Beziehung zwischen v und v_t läßt sich ohne weiteres aus dem geschilderten Versuch ablesen, wenn man bedenkt, daß die spez. Längenentquellung $L = l_q/l_t - l$, worin l_q = Länge im gequollenen und l_t = Länge im trockenen Zustand ist.

Will man nun den Verlauf der Orientierung in Funktion des Dehnungsgrades betrachten, so hat man als Maß der Dehnung noch die Wahl zwischen v und v_t . (Nur bei der Dehnung trockener Fäden ist $v = v_t$ und nehmen somit beide Dehnungsgrade den gleichen Wert an.) Bei früheren Versuchen über die Anisotropie der Quellung⁵⁾ und die optische Doppelbrechung⁶⁾ kamen wir zu der bemerkenswerten Feststellung, daß bei Dehnungsversuchen mit Fäden verschiedenen Quellungsgrades (insofern sie alle aus dem gleichen Material isotrop gesponnener Xanthogenatfäden hergestellt worden sind) der Orientierungsgrad eindeutig vom charakteristischen Dehnungsgrad v_t bestimmt wird. Trägt man nämlich den Orientierungsverlauf gegen v_t statt gegen v auf, so fallen die Meßpunkte für sämtliche Fäden auf eine Kurve. Diese Kurve ist somit für den Orientierungsverlauf des betreffenden Fadenmaterials bei allen Quellungsgraden charakteristisch.

Werden in die Herstellung des isotrop gesponnenen Xanthogenatfadens wesentliche Variationen gebracht, so kann diese Kurve sich ändern, bleibt aber jeweils für die verschiedenen Quellungsgrade des betreffenden Materials wieder dieselbe⁷⁾. Auch dieser Beobachtung wird jedes Bild

des Feinbaues und des Deformationsmechanismus Rechnung tragen müssen. Sie steht offenbar ebenfalls in engster Beziehung zum Mechanismus der Quellung und Entquellung.

In dieser Arbeit soll nun geprüft werden, inwiefern der in der voranstehenden Arbeit auf röntgenspektroskopischem Wege ermittelte Verlauf der Orientierung auch mit diesen früheren Ergebnissen in Übereinstimmung steht. Die betreffenden Orientierungsgrade sind in der Tabelle II der voranstehenden Arbeit mit Kratky und Treer durch die sogenannte „Halbwertsbreite“ α_h ausgedrückt worden und dort in Fig. 8 gegen den Dehnungsgrad v aufgetragen. In der untenstehenden Fig. 2 sind nun die gleichen α_h -Werte gegen v_t als Dehnungsmaß aufgetragen.

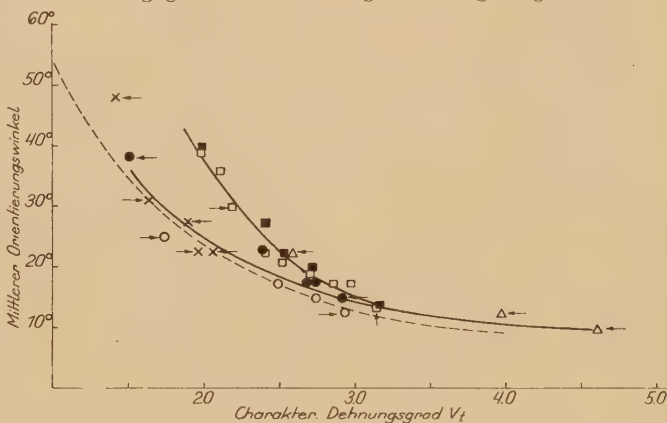


Fig. 2. Röntgenographisch ermittelte „Halbwertsbreite“ α_h gegen den charakteristischen Dehnungsgrad v_t aufgetragen.

- x = trocken gedehnt, trocken aufgenommen;
- O = bei $q = 2,16$ gedehnt, trocken aufgenommen;
- = bei $q = 2,16$ gedehnt, nass aufgenommen;
- = bei $q = 5,8$ gedehnt, trocken aufgenommen;
- = bei $q = 5,8$ gedehnt, nass aufgenommen;
- △ = bei $q = 10,5$ gedehnt, trocken aufgenommen.

Die aus Photometerkurven ermittelten Punkte sind durch Pfeile markiert; die übrigen entsprechen visuell geschätzten Werten. Gestrichelte Kurve = α_m aus Quellungsanisotropie berechnet.

In Vergleich mit der Fig. 8 der voranstehenden Arbeit sieht man, daß die Punkte nun nicht mehr über vier separate Kurven verteilt liegen. Allerdings lassen sie sich auch nicht, wie es nach den optischen und Quellungsmessungen zu erwarten wäre, sämtlich auf einer einzigen Kurve vereinigen. Vielmehr kann man sie etwa über die zwei ausgezogenen Kurven verteilen, die ungefähr bei $v_t = 3$ zusammenfließen. Eine dieser Kurven fällt nahezu zusammen mit dem aus den Messungen der Quellungsanisotropie berechneten Ver-

⁵⁾ Kolloid-Z. **87**, 296 (1939).

⁶⁾ Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 260, 269 (1939).

⁷⁾ Siehe Fußnote 2.

lauf des mittleren Orientierungswinkels α_m ⁸⁾, der als gestrichelte Kurve ebenfalls in die Figur eingetragen ist.

Die von den beiden letztgenannten Kurven abweichenden, auf der oberen ausgezogenen Kurve liegenden Punkte entsprechen den Diagrammen der in hochgequollenem Zustande gedehnten Fäden.

Bei der Beurteilung dieser in Fig. 2 dargestellten Ergebnisse ist folgendes zu berücksichtigen:

1. Die Abweichungen von einer einheitlichen α_h — v -Kurve treten nur bei den niedrigeren Orientierungsgraden auf, also im experimentell am schwersten zugänglichen Gebiet.

2. Der Winkel α_h wird überhaupt erst definierbar bei höheren Orientierungsgraden, wo die Photometerkurven genügend steil abfallen, um an einer Stelle die Hälfte der Schwärzungsintensität im Zenith zu erreichen. Eine bestimmte physikalische Bedeutung kann den α_h -Werten nicht beigemessen werden, und sie werden im Vergleich zu einem physikalisch definierten mittleren Winkel, wie α_m , besonders im Anfang allgemein zu hohe Zahlenwerte ergeben. Es geht dies schon daraus hervor, daß der im trockenen Zustande um $v = 1,17$ gedehnte Faden (siehe Tabelle II der voranstehenden Arbeit) einen α_h -Wert von 78° ergab, während der für den unorientierten (isotropen) Zustand berechnete mittlere Orientierungswinkel⁹⁾ 54° beträgt und somit den höchstmöglichen Wert darstellt⁹⁾. Gute Übereinstimmung zwischen dem aus Röntgen- und Quellungsdaten berechneten „mittleren Winkel“ ist daher erst bei höheren Orientierungen zu erwarten.

3. Die am meisten abweichenden Punkte sind visuell geschätzte Werte, die vielleicht noch mit größeren Fehlern behaftet sind (die aus Photometerkurven ermittelten α_h -Werte sind in der Fig. 2 durch Pfeile markiert).

⁸⁾ Die Berechnung von α_m aus der Quellungsanisotropie Q erfolgt nach der Gleichung:

$$\sin \alpha_m = \left(Q + \frac{1}{2} \right)^{-\frac{1}{2}};$$

siehe P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. 88, 68 (1939).

⁹⁾ Deshalb ist auch dieser Wert von $\alpha_h = 78^\circ$ bei $v = 1,17$ nicht in Fig. 2 aufgenommen worden. Wir haben die Photometerkurven ebenfalls nach dem von R. Hosemann, Z. physik. Chem. Abt. A 179, 356 (1937) angegebenen Verfahren ausgewertet. Bei den höheren Orientierungsgraden ergeben sich dann mit α_h nahezu übereinstimmende Winkelwerte. Bei den niedrigeren Orientierungsstufen ($\alpha_h > \text{etwa } 35^\circ$) liefert jedoch auch das Hosemann'sche Verfahren keine vernünftigen Werte mehr.

Wir möchten demnach schließen,

1. daß die röntgenspektrographischen Ergebnisse mit dem in erster Annäherung geltenden Zutreffen der aus optischen und Quellungs-messungen abgeleiteten v -Beziehung vorläufig nicht in Widerspruch stehen;

2. daß sie für nicht zu niedrige Dehnungsgrade sogar eine gute quantitative Übereinstimmung mit der v -Beziehung ergeben.

Wir wollen an dieser Stelle noch einmal darauf hinweisen, daß der merkwürdige und auf den ersten Blick völlig unverständliche Verlauf der sich überkreuzenden Spannungs-Dehnungs-Diagramme isotroper Fäden verschiedenen Quellungsgrades erst übersichtlich dargestellt werden kann, wenn man v durch v_t als Dehnungsmaß ersetzt¹⁰⁾. Schon diese Feststellung an sich ist ein überzeugendes und untrügliches Argument für die maßgebende Rolle des Dehnungsgrades v_t bei diesen Deformationsvorgängen.

* * *

Zur quantitativen Bestimmung des Orientierungsverlaufes beim Dehnen isotroper Zellulosegele sind nunmehr drei Methoden in Angriff genommen worden, und zwar die Methode der Quellungsanisotropie, die Röntgenspektroskopie und die polarisationsoptische Methode. Zwischen den Ergebnissen der beiden ersteren ist jetzt eine in erster Näherung befriedigende Übereinstimmung festgestellt worden. Die Quellungsmethode hat außer ihrer bequemen Handhabung den Vorzug, bei allen Quellungsgraden anwendbar zu sein, während die Röntgenmethode nur dann in Frage kommt, wenn genügend scharfe „kristalline“ Interferenzen vorliegen, was bei hohen Quellungsgraden oft nicht der Fall ist. Die polarisationsoptische Methode hat ebenfalls qualitativ übereinstimmende Resultate ergeben, dürfte aber wegen der dort herrschenden komplizierteren Verhältnisse für quantitative Messungen an gequollenen Objekten weniger in Frage kommen und meistens nur in ergänzendem Sinne nutzbringend sein. Doch kann sie in speziellen Fällen von besonderem Wert sein, wie sich inzwischen bei noch später zu veröffentlichenden Versuchen des Herrn D. Vermaas, im Laboratorium von Prof. H. R. Kruyt, an Nitrozellulosefäden herausgestellt hat. Sie hat auch zu der starken Vermutung geführt, daß beim Dehnen der hochgequollenen Fäden eine Zunahme der Menge des kristallinen Anteiles stattfindet (Literatur siehe Fußnote 1)¹¹⁾.

¹⁰⁾ Siehe Fußnote 2.

¹¹⁾ Wie mir die Herren Kratky und Treer freundlichst mitteilten, haben sie auf röntgenspektro-

Nachdem nun der Verlauf der Orientierung beim Dehnen der Hydratzellulose in verschiedenen Quellungszuständen quantitativ zugänglich geworden ist, wird es die Aufgabe weiterer Forschung sein, die dabei erhaltenen, z. T. überraschenden Ergebnisse modellmäßig zu deuten. Die bisher in dieser Hinsicht gemachten Ansätze bedürfen dazu unseres Erachtens einer eingehenden Revision. Es dürfte dies jedoch eine keineswegs leichte Aufgabe sein, zumal, wie aus dem vorliegenden experimentellen Material klar hervorgeht, nicht nur der Deformationsmechanismus, sondern zugleich auch der Quellungs- und Entquellungsmechanismus, die sich hier nicht unabhängig voneinander betrachten lassen, heranzuziehen sind. Schon die einfache, jetzt einwandfrei festgelegte Tatsache, daß die Orientierung in Funktion des Dehnungsgrades um so rascher erfolgt, je nachdem der Quellungs-

grad ein höherer ist, läßt sich noch nach keinem der bisher in Erwägung gezogenen Modelle erklären. Die Deutung der überaus auffallenden Rolle des charakteristischen Dehnungsgrades v_t dürfte noch größere Schwierigkeiten machen und noch weitergehende Umwandlungen unserer bisherigen Ansichten erfordern.

Wir hoffen in späteren Arbeiten auf diese Themen zurückkommen zu können.

Zusammenfassung.

1. Die früher aus Messungen der Quellungsanisotropie und der Doppelbrechung abgeleitete Regel, daß beim Dehnen isotroper Zellulosefäden verschiedenen Quellungsgrades der mittlere Orientierungsgrad immer dieselbe Funktion des „charakteristischen“ (auf den trockenen Zustand bezogenen) Dehnungsgrades v_t darstellt, wurde durch quantitative Auswertung von Röntgenaufnahmen geprüft und in erster Näherung bestätigt gefunden.

Die bei hochgequollenen Objekten und niedrigen Orientierungsstufen gefundenen Abweichungen sind noch nicht sicher als solche zu deuten und daher vorläufig auch noch nicht als widersprechend zu bewerten. Bei höheren Dehnungsgraden ergibt sich für alle Quellungsgrade befriedigend quantitative Übereinstimmung.

2. Es wird darauf hingewiesen, daß die Deutung der vorliegenden experimentellen Ergebnisse eine eingehende Revision der bisherigen Ansichten über den Mechanismus der Deformation und der Quellung erfordert.

skopischem Wege eine Nachprüfung dieses Effektes vorgenommen und ihn nicht bestätigen können. Unter Berücksichtigung der Fehlerquellen der angewandten Untersuchungsmethode hatte eine Zunahme des kristallinen Anteiles um mehr als 30—40 Proz. angezeigt werden sollen. Unsere polarisationsoptischen Untersuchungen hatten eine Zunahme auf das mehrfache ergeben. Demgegenüber stehen die inzwischen erschienenen Veröffentlichungen von H. Mark (Vortrag auf der Tagung der American Chemical Society, Baltimore am 8. 4. 1939) und von V. A. Kargin und N. V. Michailov (Acta physicochim URSS 1939, 11, 343), die aus Röntgenaufnahmen ebenfalls auf eine Zunahme des kristallinen Anteiles schließen. Eine endgültige Entscheidung steht hier offenbar noch aus.

Aus dem Institut für Scientific and Industrial Research of the Imperial University, Osaka (Japan).

Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, VIII.

Über die Umwandlung der mit verschiedenen Verbindungen behandelten Hydratzellulose in natürliche Zellulose.

Von T. Kubo (Sakai-shi near Osaka, Japan).

(Eingegangen am 22. April 1941)

Auf Grund der Tatsache, daß, wie in den früheren Mitteilungen erwähnt wurde, die intramizellare Umordnung, d. h. also die Umwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose, um so leichter und vollständiger bewirkt wird, je stärker das Gittergefüge aufgelockert ist, läßt sich vermuten, daß das freie Spiel der Ketten gegeneinander die notwendige Grundbedingung für die Möglichkeit der Umorientierung ist. Dieses freie Spiel der Ketten gegeneinander kann sich um so besser entfalten, je tiefer und gleichmäßiger die

Eintauchflüssigkeit in die Hauptvalenzketten der inneren Struktur der Zellulose eindringt, und je höher die Temperatur ist. Aus der Auffassung, daß die Solvation der Zellulose auf der elektrostatischen Anziehung zwischen den Dipolen in der flüssigen Phase und den polaren Hydroxylgruppen der Zellulose beruht, läßt sich weiter vermuten, daß die elektrischen Eigenschaften der flüssigen Phase (z. B. Polarisierung, dielektrische Konstante, Dipolmoment usw.) für die Solvation der Zellulose eine große Rolle spielen müssen.

In der Tat sind bis jetzt schon viele Untersuchungen über derartige Beziehungen zwischen der Solvation bzw. Quellung und den dielektrischen Größen aufgestellt und geprüft worden¹⁾.

Wenn die Solvation der Hydratzellulose für die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose eine notwendige Grundbedingung ist, so müssen gewisse Beziehungen zwischen der Umwandlung und den dielektrischen Eigenschaften vorhanden sein.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Beziehungen zwischen der Umwandlung und den dielektrischen Eigenschaften der Eintauchflüssigkeit berichtet werden.

Experimenteller Teil.

a) Die Hydratzelluloseproben. Als Untersuchungsmaterial wurde die gewöhnliche Viskoseide des Handels (120 denier) benutzt, welche mit Benzol—Alkohol-Gemisch und dann mit dest. Wasser wiederholt gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

b) Die für die Behandlung der Hydratzellulose verwandten Verbindungen. Die im Handel befindlichen reinsten Präparate der verschiedenen Verbindungen wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt. Sie wurden immer gleich nach der Reinigung für das Experiment benutzt.

c) Die Erhitzungsvorrichtung. Die Hydratzelluloseprobe (Kunstseide, 120 denier) wurde in gespanntem Zustand in einem 100 ccm fassenden Druckkessel aus Messing zusammen mit den flüssigen Verbindungen 45 Minuten lang bei einer Temperatur von 250° C behandelt. Im Falle der Behandlung mit festen Verbindungen erfolgte ihre Einwirkung auf die Probe in geschmolzenem Zustand in einem Reagenzglas (Terex). Zur Erhitzung des Kessels und des Reagenzglases wurde ein Ölbad benutzt, dessen Temperatur durch Messung kontrolliert wurde. Nach der Erhitzungsbehandlung wurden die den Proben noch anhaftenden Teile der Verbindungen durch Behand-

lung mit einem Lösungsmittel bei Zimmertemperatur entfernt.

d) Die Bestimmung des Umwandlungsgrades. Der Umwandlungsgrad der Hydratzellulose in natürliche Zellulose wurde in der vorliegenden Mitteilung wie folgt bestimmt: im Röntgendiagramm der Probe wurde die Intensitätsverteilung an dem Äquator mit dem Mikrophotometer vermessen. Der Umwandlungsgrad der Hydratzellulose in natürliche Zellulose ergibt sich dann wie folgt:

$$\text{Umwandlungsgrad} = \frac{I_{A_1 A_2}}{I_{A_0}},$$

wobei $I_{A_1 A_2}$ die Intensität der Reflexe A_1 und A_2 für die natürliche Zellulose, I_{A_0} die Intensität der Reflexe A_0 für die Hydratzellulose ist.

Wenn die Reflexe A_1 und A_2 der natürlichen Zellulose im Röntgendiagramm nicht auftreten, so ist der Umwandlungsgrad nach dieser Bestimmungsweise null. Verschwinden die Reflexe A_0 der Hydratzellulose dagegen vollständig, so wird der Umwandlungsgrad unendlich groß. Ein vollständiges Verschwinden der Reflexe A_0 der Hydratzellulose tritt aber, außer bei der auf dem Umweg über die Molekülverbindungen usw. durchgeführten Umwandlung, nicht ein. Die Umwandlungsgrade, die in der vorliegenden Mitteilung beschrieben werden, sind alle durch endliche Zahlen darstellbar.

Versuchsergebnisse und Diskussion.

Die Beziehungen zwischen den erhaltenen Umwandlungsgraden und den physikochemischen Konstanten der verschiedenen Verbindungen, mit denen die Hydratzelluloseproben behandelt wurden, sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle I bringt die Umwandlungsgrade der mit verschiedenen Säureamiden behandelten Hydratzellulose.

In den vorangegangenen Mitteilungen hat der Autor beobachtet, daß die Solvation der Hydratzellulose durch die Eintauchflüssigkeit die notwendige Vorbedingung für die Umwandlung der Hydratzellulose in natürliche Zellulose ist. Es wird daher vermutet, daß der Wert $(\mu/V)^*$, der die empfindlichste Kennziffer für die Solvationswirkung der Eintauchflüssigkeit ist, irgendeine Korrelation für die Umwandlung haben muß.

Nach den Untersuchungen von K. Kanamaru kann man erwarten, daß der Wert (μ/V) für das ζ -Potential einer bestimmten festen Phase — in diesem Falle der Hydratzellulose — gegen-

¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **45**, 56, 73; **46**, 266 (1928); **48**, 353; **49**, 52, 178 (1929); H. J. H. Fenton und A. J. Berry, Proc. Camb., phil. soc. **20**, 16 (1920); E. W. J. Mardles, Celluloseester Lacquer (By Sproxton); J. H. Hildebrand, Kolloid-Z. **45**, 73 (1928); A. Highfield, Z. physik. Chem. **124**, 245 (1926); S. E. Sheppard, E. K. Carver und R. C. Houck, Colloid Symposium Monogr. **5**, 243 (1928); I. Sakurada, Bull. Inst. phys. chem. Res. **10**, 819, 832, 849 (1931); J. Soc. chem. Ind. Japan **35**, 1246 (1932); **36**, 1577 (1933); K. Kanamaru und T. Chao, J. Soc. chem. Ind. Japan **41**, 346 (1938); H. Moll, Kolloid-Beih. **49**, 1 (1939) u. a.

*) μ = Dipolmoment, V = Molekularvolum.

Tabelle I.

		Molekular- volum (V)	$\mu \cdot 10^{18}$ E. S. E.	$(\mu/V) \cdot 10^{-4}$	Umwandlungsgrad ($I_{A_1A_2}/I_{A_0}$)
Formamid	HCONH ₂	6,54	3,22	4,92	0,93
Azetamid	CH ₃ CONH ₂	8,40	3,6	4,28	0,76
Benzamid	 -CONH ₂ . .	14,9	3,6	2,42	0,36

über der polaren organischen, Flüssigkeit ein qualitatives Maß bildet²⁾ und daß das ζ -Potential ein Maß für die Solvation an der Grenzfläche der festen Phase ist³⁾.

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, ist eine schöne Symbasie zwischen dem Umwandlungsgrad und dem Wert für (μ/V) erkennbar.

In Fig. 1—3 sind die Röntgendiagramme der Präparate wiedergegeben, die durch die Erhitzungsbehandlung der Hydratzelluloseproben mit Formamid, Azetamid und Benzamid erhalten wurden.

Tabelle II enthält die Umwandlungsgrade der mit Glycerin sowie seinen Derivaten behandelten Hydratzelluloseproben. Da die Dipolmomente von Glycerin, seinen Derivaten sowie von den anderen Verbindungen, die später noch beschrieben werden, zum größten Teil bisher noch nicht genau bestimmt wurden, wurde in diesem Falle die Anzahl (N) der aktiven Radikale pro einheitliches Volum an Stelle der Werte für (μ/V) berechnet. Wie aus der Tabelle II ersichtlich ist, ist auch eine schöne Symbasie zwischen den Umwandlungsgraden und den Werten für N/V vorhanden.

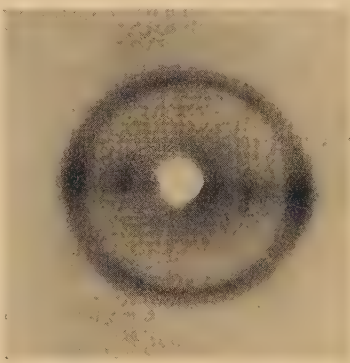
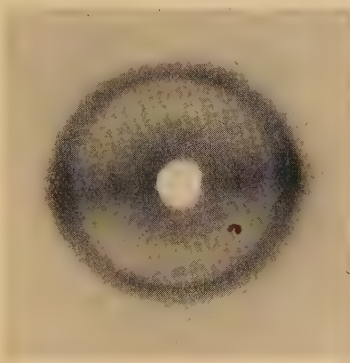
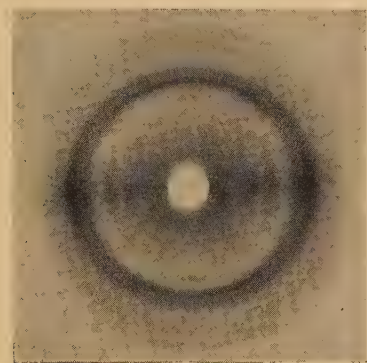


Fig. 1. Umwandlungsprodukt (mit Formamid behandelt).

Fig. 2. Umwandlungsprodukt (mit Azetamid behandelt).

Fig. 3. Umwandlungsprodukt (mit Benzamid behandelt).

Auf Grund der Tatsache, daß das Umwandlungsvermögen des Glycerins und seiner Derivate in der Reihenfolge

Glycerin > Monoazetin > Triazetin abnimmt und daß beim Triazetin eine Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose gar nicht bewirkt wurde, läßt sich vermuten, daß das Vorhandensein des aktiven Radikales, wie der OH-Gruppe, in der Molekularstruktur der Eintauchflüssigkeit sowie der Besitz eines kleinen Molekularvolumens ein wichtiger Faktor sein muß (vgl. Fig. 4—6).

Das Umwandlungsvermögen von Äthylenglykol, Diäthylenglykol und Triäthylenglykol ist in Tabelle III dargestellt. Aus diesen Versuchsergebnissen mit Äthylenglykol, Diäthylenglykol und Triäthylenglykol, die gleich viele aktive Radikale, aber verschiedene Molekularvolumina besitzen, geht hervor, daß die Molekularvolumina der Verbindungen für die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose eine große Rolle spielen.

In Tabelle IV sind dann die Umwandlungsgrade der mit mehrwertigen Alkoholen behandelten Hydratzelluloseproben wiedergegeben.

Die Erläuterung dieser Versuchsergebnisse soll später gegeben werden, sie muß unter Berücksichtigung der Konfiguration der mehrwertigen

²⁾ K. Kanamaru und T. Takada, Kolloid-Z. 86, 77 (1939).

³⁾ K. Kanamaru und Mitarbeiter, Kolloid-Z. 77, 351 (1936); 79, 77 (1937); 84, 42 (1938).

Tabelle II.

		Molekular- volum (V)	Die Zahl der aktiven Gruppe pro ccm	Umwandlungs- grad ($I_{A_1A_2}/I_{A_0}$)
Glyzerin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	12,05	$2,48 \cdot 10^{-1}$	2,64
Diglyzerin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 \end{array} \end{array}$	20,60	1,94	1,42
Monoazetin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OCH}_3\text{CO}) \\ \\ \text{CHOH} \end{array}$	18,43	1,08	0,90
Triazetin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2(\text{OCH}_3\text{CO}) \\ \\ \text{CH}(\text{OCH}_3\text{CO}) \\ \\ \text{CH}_2(\text{OCH}_3\text{CO}) \end{array}$	31,02	0	0

Tabelle III.

Äthylenglykol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	9,23	2,21	2,47
Diäthylenglykol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$	15,46	1,29	1,35
Triäthylenglykol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	21,91	0,91	1,00
Methylglykol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	12,95	0,077	0,75

Tabelle IV.

		Molekular- volum (V)	Die Zahl der aktiv. Gruppe pro ccm	Umwand- lungsgrad ($I_{A_1A_2}/I_{A_0}$)
Pentaerythrit	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	16,06	$2,49 \cdot 10^{-1}$	2,44
Erythrit	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	13,87	2,88	1,65
Dulzit	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$	20,50	2,93	(0,73)
Mannit	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$	19,76	3,04	(0,28)

Alkohole, die bisher noch nicht klargestellt wurde, erfolgen.

Auch bei den einwertigen Alkoholen nimmt der Umwandlungsgrad mit der Vergrößerung des

Molekularvolumens ab, wie aus Tabelle V ersichtlich ist.

Der Umwandlungsgrad der mit zwei- und dreiwertigen Phenolen behandelten Proben wird durch die Molekülkonfiguration dieser Verbindungen beeinflusst, so daß die Auslegung dieser Versuchsergebnisse ziemlich kompliziert ist (Tabelle VI).

In Tabelle VII sind die mit weiteren Verbindungen verschiedener Art erhaltenen Versuchsergebnisse wiedergegeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist eine Symbasie zwischen den Umwandlungsgraden und den Werten für (μ/V) erkennbar. Allerdings gibt es einige Ausnahmen, wie bei Benzaldehyd und Dinitronaphthalin (1:8). Die Umwandlungsgrade der mit unpolaren Verbindungen behandelten Proben sind ohne Ausnahme gleich null.

Auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse liegt die Vermutung sehr nahe, daß die Ver-

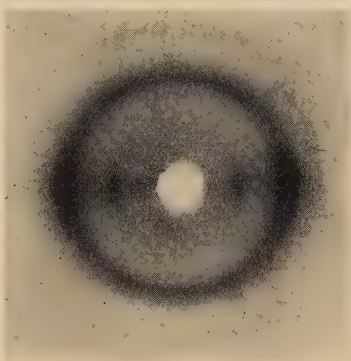
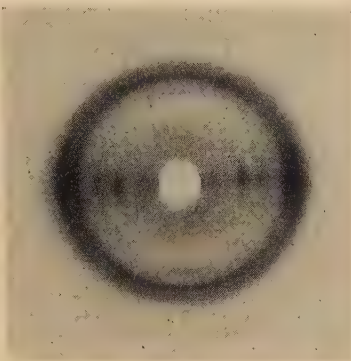
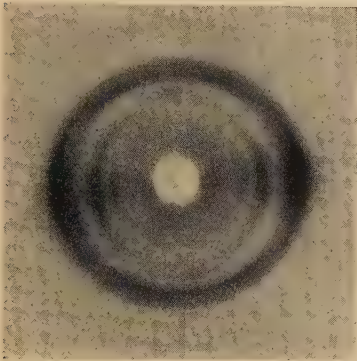


Fig. 4. Umwandlungsprodukt
(mit Glycerin behandelt).

Fig. 5. Umwandlungsprodukt
(mit Monoazetin behandelt).

Fig. 6. Umwandlungsprodukt
(mit Triazetin behandelt).

Tabelle V.

		Molekular- volum (V)	$\mu \cdot 10^{18}$ E. S. E.	Die Zahl der aktiven Gruppen pro ccm	Umwand- lungsgrad ($I_{A_1A_2}/I_{A_0}$)
Äthylalkohol	C_2H_5OH	9,63	1,70	1,03	0,10
Benzylalkohol	$C_6H_5CH_2OH$	17,06	1,68	0,58	0,48
Zetylalkohol	$C_{15}H_{31}CH_2OH$	48,87	—	0,20	0,10
Oleinalkohol	$(CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7CH_2OH)$	51,69	—	0,19	0

Tabelle VI.

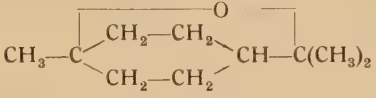
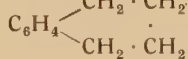
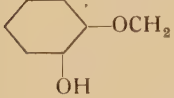
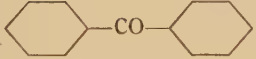
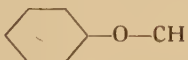
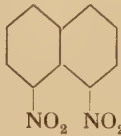
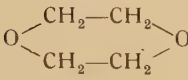
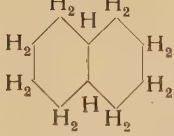
Brenzkatechin		13,25	2,16	1,50	—
Resorcin		14,15	—	1,41	1,12
Hydrochinon		13,65	—	1,46	0,61
Pyrogallol		14,21	—	1,40	0,59

bindungen, welche ein verhältnismäßig kleines Molekularvolumen, dagegen eine hohe Polarität besitzen, das bemerkenswerteste Umwandlungsvermögen für die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose zeigen.

Wie schon in der vorangegangenen Mitteilung ausgesprochen wurde, spricht dies dafür, daß die Solvation der Hydratzellulose um so vollständiger bewirkt wird, je größer der Wert (μ/V) der Eintauchflüssigkeit ist, womit das freie Spiel der

Hauptvalenzketten der inneren Struktur erleichtert wird. Aus der Tatsache, daß das Umwandlungsvermögen der Verbindungen, welche OH- oder NH_2 -Gruppen in ihrer Struktur besitzen, merklich ist, und daß die unpolaren Verbindungen kein Umwandlungsvermögen zeigen, läßt sich schließen, daß die Wasserstoffbindung zwischen den OH-Gruppen der Zellulose und den OH- oder NH_2 -Gruppen der Verbindungen für die Solvation der Hydratzellulose eine große Rolle spielt.

Tabelle VII.

		Molekular- volum (V)	$\mu \cdot 10^{18}$ E. S. E.	$(\mu/V) \cdot 10^{-4}$	Umwand- lungsgrad ($I_{A_1 A_2}/I_{A_0}$)
Pyridin		13,29	2,11	1,58	1,0
Anilin		15,02	1,56	1,38	1,0
Kineol		27,36	—	—	0,63
Tetralin		22,40	—	—	0,49
Guajakol		18,14	—	—	0,44
Benzophenon		27,64	2,99	1,08	0,35
Kresol (p)		17,29	1,64	0,948	0,33
Benzaldehyd		16,75	2,75	1,64	0,28
Aminophenol (p)		—	1,83	—	0
Anisol		18,01	1,23	0,682	0
Dinitro- naphthalin (1: 8)		—	7,1	—	0
Olsäure	$C_{17}H_{33}COOH$	52,22	—	—	0
Benzol		14,65	0,06	0,041	0
Dioxan		14,06	0	0,0	0
Dekalin		25,71	0	0,0	0
Flüssiges Paraffin		—	0	0,0	0

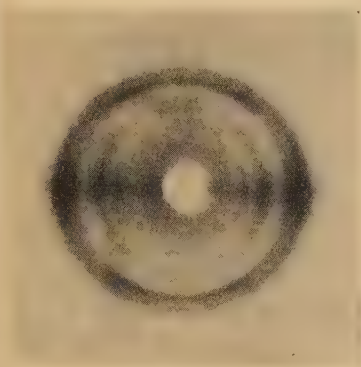


Fig. 7. Umwandlungsprodukt (mit Athylenglykol behandelt).

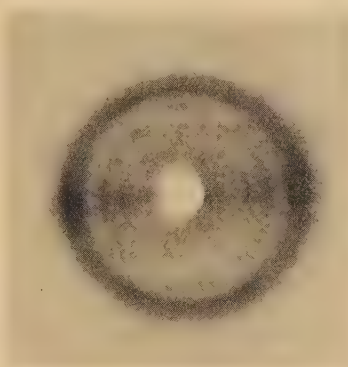


Fig. 8. Umwandlungsprodukt (mit Diäthylenglykol behandelt).

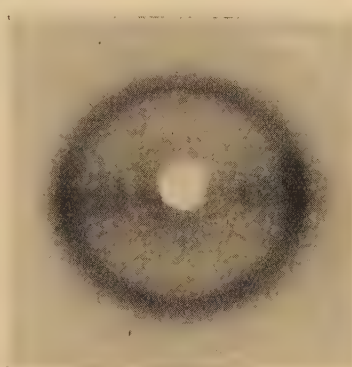


Fig. 9. Umwandlungsprodukt (mit Triäthylenglykol behandelt).

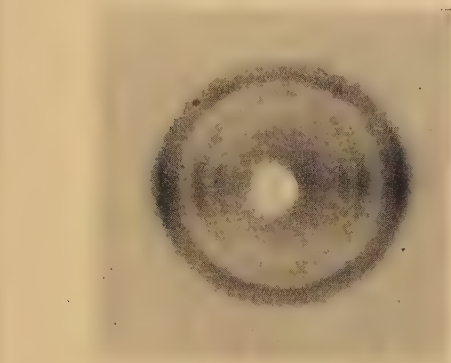


Fig. 10. Umwandlungsprodukt (mit Pentaerythrit behandelt).

Zusammenfassung.

1. Durch die Behandlung von Hydratzelluloseproben mit verschiedenen Verbindungen bei höherer Temperatur wurde im allgemeinen eine Umwandlung in natürliche Zellulose bewirkt, und zwar besonders stark dann, wenn das Behandlungsmittel auf Hydratzellulose solvatisierend wirkt.

2. Die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose wird um so vollständiger be-

wirkt, je größer der Wert (μ/V) des Behandlungsmittels ist, ein Ausdruck, der die empfindlichste Kennziffer für die Solvationserscheinungen bei der Zellulose und ihren Derivaten ist. Diese Regel bestätigt sich besonders im Falle der Säureamide und ihrer Homologen, des Glyzerins und seiner Derivate, des Glykols und seiner polymeren Homologen usw.

3. Die Auslegung des Umwandlungsmechanismus, die in früheren Mitteilungen beschrieben wurde, wurde experimentell durch die vorliegenden Versuchsergebnisse in ihrer Richtigkeit bestätigt.

* * *

Dem Leiter des Faserforschungsinstitutes an der Kaiserlichen Universität zu Osaka, Herrn Prof. Dr. Y. Go, und Herrn Prof. Dr. K. Kanamaru an der Technischen Hochschule zu Tokio bin ich für stete Förderung und Unterstützung bei der Abfassung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Auch Herrn Prof. Dr. I. Nitta und Herrn Dr. K. Suenagat, an der Kaiserlichen Universität zu Osaka, kann ich wieder für vielseitige Hilfe und liebenswürdige Ratschläge herzlichen Dank sagen.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Zur Kenntnis des Lignins.

Von H. Erbring und H. Peter (Leipzig).*) (Eingegangen am 15. Juli 1941)

A. Einleitung.

1. Die wirtschaftliche Entwicklung der letzten Jahrzehnte hat die Bedeutung des Holzes als Rohstoff für die chemische Industrie immer mehr in den Vordergrund gestellt. Im Zusammenhang

damit hat auch die wissenschaftliche Holzforschung einen starken Auftrieb erfahren. In erster Linie handelt es sich bei diesen Forschungsarbeiten um Probleme, die sich mit einer Zerlegung der Holzsubstanz, sowie einer Untersuchung der einzelnen Bestandteile befassen.

*) D 15.

Die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Trennungsvorgänge haben bereits zu wesentlichen Erkenntnissen geführt, ohne daß es bisher gelungen ist, einen restlosen Einblick in den Aufbau des Systems „Holz“ zu erhalten. Während bei den technisch wichtigen Aufschlußverfahren im Mittelpunkt des Interesses zellstofftechnische und -chemische Fragen stehen, wird in letzter Zeit auch der zweiten Hauptkomponente des Holzes, dem Lignin, mehr und mehr Beachtung geschenkt. So gibt es heute bereits in vordringlichem Maße neben reinen Zellstoffproblemen auch ein „Lignin-Problem“, das z. B. für die Sulfitablaugenverwertung in jedem Falle eine Lösung verlangt. Bei Betrachtung der verschiedenen Aufschlußverfahren von Holz sowie anderweitigen Faserrohstoffen unter diesem Gesichtspunkt kommt man jedoch zu dem Schluß, daß es trotz eingehender Arbeiten bisher nicht gelungen ist, das im einzelnen anfallende Lignin einer wirklich zufriedenstellenden Verwertung zuzuführen. Wenn man bedenkt, daß es sich hierbei um rund 50 Proz. des wertvollen Ausgangsrohstoffes Holz handelt, so wird die Bedeutung klar, die dieses Problem erfordert. Vor kurzem ist daher auch von K. Schwabe¹⁾ mit besonderem Nachdruck auf die Wichtigkeit hingewiesen worden, die diese Fragen sowohl für die wissenschaftliche wie für die technische Forschung besitzen. Zwar sind bisher zahlreiche Abhandlungen erschienen, die sich in erster Linie mit der konstitutionschemischen Aufklärung des Lignins, in zweiter Linie auch mit einer nutzbringenden Verwertung befassen, jedoch sind bisher noch keine Ergebnisse bekannt, die das Problem insbesondere in letzterer Hinsicht einer endgültigen Lösung zuführen. Es ist daher wiederholt darauf hingewiesen worden, der Ligninforschung auch von anderen Zweigen der Chemie her, insbesondere von den Gesichtspunkten der physikalischen Chemie und Kolloidchemie aus, ein eingehenderes Interesse zu widmen. Hierbei erscheint es von vornherein einleuchtend, daß infolge der anders gerichteten Forschungsmethodik Eigenschaften des Lignins erkannt werden würden, die sich bisher der Beobachtung entzogen. Die vorliegende Arbeit möge deshalb als erster Beitrag in diesem Sinne aufgefaßt werden, nämlich als eine kolloidchemische Untersuchung des zweiten hochmolekularen Bestandteils des Holzes, des Lignins.

2. In wissenschaftlicher Hinsicht ist die Frage einer hinreichend scharfen Definition des Ligninbegriffs schwierig. So betrachtet z. B. Wisli-

cenus²⁾ das Lignin als einen aus dem Kambialsaft auf Zellulose niedergeschlagenen kolloiden Körper, der nach Ansicht des genannten Forschers aus kolloidgelösten Pentosanen, Hexosanen, Kalziumsalzen von Pektinsäuren und anderen hochmolekularen Pflanzensäuren sowie oxydierten und kondensierten Derivaten von Polyoxybenzolen und Polyoxykarbonsäuren gebildet wird. Hägglund³⁾ definiert das Lignin als den „unverzuckerbaren Rückstand des von akzessorischen Bestandteilen befreiten Holzes“. Er betont damit, daß die Isolierung in erster Linie durch eine Säurehydrolyse bewirkt wird. Auch Willstätter⁴⁾ versteht unter Lignin einen „in allen Lösungsmitteln unlöslichen, nicht hydrolysierbaren Bestandteil pflanzlicher verholzter Gewebe“. Er verzuckert dabei die verholzten Gewebe mit starker Salzsäure und erhält das Lignin im Rückstand. Daß bei diesem kräftigen chemischen Eingriff das Lignin nicht in einer Form erhalten wird, wie es in der Pflanze als „genuines“ Lignin (ob selbständig oder an die Kohlehydrate chemisch gebunden) vorliegt, ist wahrscheinlich. Freudenberg, der eine große Zahl grundlegender Arbeiten über das Lignin bisher ausführte, kommt zu dem Ergebnis, daß das Lignin keine einheitliche Substanz darstellt und seine Bestimmung daher abhängig ist von der konventionellen Methode, die jeweils gewählt wird. Freudenberg behandelt die pflanzlichen Fasern zur Entfernung der Zellulose mit Kuproxamlösungen, um so die Zellulose möglichst schonend zu entfernen und das Lignin in weitgehend nativer Form zu erhalten⁵⁾.

In neuerer Zeit wird von verschiedenen Seiten auch der umgekehrte Weg zur Isolierung der Ligninsubstanzen beschritten, also nicht die Herauslösung der Zellulose, sondern des Lignins. Als Lösungsmittel kommen zur schonenden Entfernung des Lignins aus der Pflanzenfaser in der Hauptsache organische Lösungsmittel in Frage⁶⁾. Diese Lösungsmittel gestatten eine verhältnismäßig wenig aggressive Behandlung der Faserrohstoffe im Vergleich zu den üblichen anorganischen Aufschlußmitteln, so daß es nahe liegt, dieser Aufschlußmethodik bei wissenschaftlichen Untersuchungen sowohl der Zellulose,

²⁾ W. Wislicenus, Kolloid-Z. 6, 27, 87 (1910).

³⁾ E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl. (Leipzig 1939), 223.

⁴⁾ R. Willstätter und L. Zechmeister, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2401 (1913).

⁵⁾ K. Freudenberg, M. Harder und L. Markert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1760 (1928).

⁶⁾ Siehe z. B. den Überblick bei Th. Höppner, Kolloid-Z. 94, 98 (1941).

¹⁾ K. Schwabe, Zellstoff u. Papier 12, 351 (1940).

als auch des Lignins gleichfalls ein besonderes Interesse zu widmen. Im einzelnen sind organische Lösungsmittel sehr verschiedener Art verwandt worden, wie z. B. Phenole⁷⁾, ein- und mehrwertige Alkohole⁸⁾, Dioxan⁹⁾, organische Säuren¹⁰⁾ und in neuerer Zeit auch wässrige Lösungen von Monochloressigsäure¹¹⁾. Trotz dieser zwar schonenden Behandlungsweisen bereitet es Schwierigkeiten, aus den Pflanzenstoffen ein Lignin zu isolieren, das mit dem im Ausgangsstoff ursprünglich vorhandenen „genuinen“ Lignin wirklich identisch ist. Die mit den einzelnen Lösungsmitteln hergestellten Ligninpräparate weichen daher beträchtlich voneinander ab (z. B. bei Bestimmung der Methoxylzahl usw.). Oft ist es auch nicht einmal möglich, selbst nach ein und derselben Methode hergestelltes Lignin als völlig gleichwertig anzusehen. Ganz abgesehen davon sind die aus den verschiedenen Pflanzenstoffen hergestellten Lignine untereinander wieder verschieden (z. B. Lignin aus Fichtenholz, Stroh, Bambus usw.). Hält man sich diese Tatsache vor Augen, so ist es nicht verwunderlich, wenn von den verschiedenen Autoren in bezug auf die jeweils gewonnenen Ligninpräparate sehr verschiedene Angaben gemacht werden. Es sei hervorgehoben, daß sogar die Möglichkeit diskutiert worden ist, daß das unter den Begriff Lignin fallende Produkt erst durch die zur Trennung benutzten Verfahren aus primären Substanzen oder einer primären Substanz unbekannter Konstitution gebildet werden soll¹²⁾. Mit Sicherheit kann jedoch angenommen werden, daß die als Lignin bezeichneten Substanzen hochmolekularen

bzw. mehr oder weniger polymeren Charakter besitzen, so daß eine Untersuchung dieser Substanzen von seiten der Kolloidchemie von vornherein aussichtsreich erscheint. So hat z. B. auch Rassow¹³⁾ bei seinen Untersuchungen über das Lignin ausgeführt: „Ist so das Lignin als hochmolekularer Körper mit kolloiden Eigenschaften erkannt, so ergeben sich hieraus für seine Erforschung wichtige Folgerungen. Die Existenz von zwischenmolekularen Kräften, die aus sehr heterogenen Individualgruppen den Komplex Lignin erst aufbauen, macht die Zuhilfenahme von Untersuchungsmethoden notwendig, die speziell in diese Verhältnisse Einblick zu gewähren vermögen. Diese sind auf dem Gebiete der physikalischen und der Kolloidchemie zu suchen.“ In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb das Lignin insbesondere im Hinblick auf sein kolloidchemisches Verhalten untersucht, um so mehr, als Untersuchungen in dieser Richtung noch wenig vorliegen.

3. Um ein dem nativen Produkt möglichst nahestehendes Material zu erhalten, erschien es vorteilhaft, sich einer Methodik zu bedienen, die ohne stark wirkende chemische Agenzien eine Zerlegung der Holzsubstanz gestattet. Es wurde daher eine Herauslösung des Lignins mit einem organischen Lösungsmittel einer Verzuckerung der Zellulose vorgezogen. Unter den in Frage kommenden Lösungsmitteln erscheinen die mehrwertigen Alkohole Glykol und Glycerin besonders geeignet. Ob hierbei ein Produkt erhalten wird, welches eine reine Lösung des Lignins in dem betreffenden Lösungsmittel darstellt, oder ob eine, auf alle Fälle leicht spaltbare, chemische Bindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff auftritt, wurde nicht weiter untersucht. Diese Frage erschien für den Verlauf der durchgeführten Untersuchungen nicht von grundsätzlicher Bedeutung, da die Untersuchungen sich sowohl auf direkt gewonnene Lösungen ohne Vorbehandlung, als auch auf ein durch Wasser ausgefälltes Produkt erstrecken.

Dagegen erschien es angebracht, zunächst die Aufschlußmethodik etwas ausführlicher zu behandeln, um die Bedingungen genau festzulegen, unter denen eine vollständige Trennung der Holzbestandteile bei Verwendung von Glykol oder Glycerin als Aufschlußmittel zu erzielen ist. Im folgenden werden daher vorerst die wichtigsten Ergebnisse dieser präparativen Vorarbeiten mitgeteilt. Daran anschließend wird über die kolloidchemischen Eigenschaften des Lignins berichtet.

¹³⁾ B. Rassow und K. Wagner, Wbl. Papierfabrikat. 1932, 2.

⁷⁾ L. Legeler, Cellulosechem. 4, 61 (1923); L. Kalb und V. Schöller, Cellulosechem. 4, 37 (1923); K. G. Jonas, Z. angew. Chem. 34, 289 (1921).

⁸⁾ A. Friedrich und I. Diwald, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 176, 127 (1928); Cellulosechem. 9, 123 (1928); E. Hägglund und H. Urban, Cellulosechem. 8, 69 (1928); B. Holmberg, Papierfabrikant 36, 218 (1938); H. Hilbert, J. Amer. chem. Soc. 61, 509, 2120 (1939); S. I. Aronowsky und R. A. Gortner, Ind. Engng. Chem. 28, 1270 (1936); B. Rassow und Mitarbeiter, Wbl. Papierfabrikat. 1932, 1; 1935, 25; H. Erbring und H. Geinitz, Kolloid-Z. 84, 215 (1938); H. Erbring, Papierfabrikant 20, 168 (1939).

⁹⁾ O. Engel und W. Wedekind, Angew. Chem. 46, 760 (1933); K. Storch, Angew. Chem. 49, 209 (1936).

¹⁰⁾ H. Staudinger und E. Dreher, Ber. Dtsch. chem. Ges. 69, 1729 (1936); K. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 500 (1937); H. Pauly, Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 1177 (1934).

¹¹⁾ C. Schütz, Cellulosechem. 18, 77 (1940).

¹²⁾ Siehe z. B. auch Th. Höppner, loc. cit., und R. S. Hilbert und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 71, 72 (1937—1938).

B. Experimenteller Teil.

I. Der Aufschluß von verholzten Geweben mittels Glykol und Glycerin.

1. Allgemeine Aufschlußbedingungen. Als pflanzliche Ausgangsprodukte zur Gewinnung des Lignins standen Weizenstroh, Kiefernholzstämmchen und Holzschliff von Fichtenholz zur Verfügung. Zwecks Festlegung der Aufschlußbedingungen wurde zunächst Weizenstroh benutzt, da von diesem anzunehmen ist, daß die Verholzung infolge des geringen Alters noch verhältnismäßig wenig fortgeschritten ist, so daß die Herauslösung des Lignins besonders leicht vonstatten gehen sollte.

Das Weizenstroh wurde mittels einer Schneidemaschine in kleine, etwa 1–2 cm lange Stücke geschnitten und zur Entfernung der vorhandenen Harze, Wachse und Fettstoffe (eventuell Phytosterine) mit einem Gemisch von Alkohol/Benzol 1:1 behandelt. Nach Angabe verschiedener Forscher, wie z. B. Friedrich und Salzberger¹⁴), Freudenberg¹⁵) u. a. werden hierbei möglicherweise allerdings auch Substanzen mit extrahiert, die unter den Sammelbegriff Lignin fallen. Die Extraktion wurde so ausgeführt, daß am Abend etwa 20 g Stroh in einem Rundkolben mit 1 Liter Alkohol/Benzol-Gemisch übergossen und bis zum nächsten Tag in der Kälte stehengelassen wurde. Darauf wurde noch 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Filtration wurde eine hellgelbe Lösung erhalten, die beim Abdestillieren des Lösungsmittels eine dunkelrotbraune Farbe annahm. Eine Bestimmung des Methoxylgehaltes im Filtrat wurde nicht vorgenommen, so daß eine Entscheidung hierüber, ob es sich um Ligninsubstanzen handelt, nicht getroffen werden kann¹⁶).

Die auf diese Weise extrahierten Strohschnitzel wurden im Trockenschrank bei 50–55° bis zur restlosen Entfernung des Alkohol/Benzol-Gemisches getrocknet. Darauf wurden die so vorbehandelten Strohschnitzel nach dem von Erbring und Geinitz¹⁷) angegebenen Verfahren zunächst mit Glycerin DAB. 6 in einem Erlenmeyer übergossen und im Autoklaven bei erhöhter Temperatur behandelt. Die Menge Glycerin im Ver-

hältnis zum Stroh war durch die Sperrigkeit des Strohs gegeben. Es ist zweckmäßig, darauf zu achten, daß das gesamte Stroh von dem Glycerin möglichst überschichtet wird.

Zur Erzielung eines vollständigen Aufschlusses ist eine bestimmte Mindesttemperatur erforderlich, die zwischen 150–160° liegt. Unterhalb dieser Temperatur wurde keine quantitative Trennung der Ligninkomponente von der verbleibenden Zellulose erzielt, da in diesem Falle bei einer Behandlung der mit Glycerin ausgewaschenen Zellulose mit Phlorogluzin-Salzsäure eine Rotfärbung auftrat. Diese Färbung gilt als Nachweis für Lignin¹⁸). Die angegebene Temperatur bezieht sich auf die im Innern des Autoklaven herrschenden Temperaturverhältnisse. Das zur Ablesung dienende Thermometer zeigte dabei eine Temperatur von 10–15° höher an. Die Temperaturkorrektur wurde dadurch ermittelt, daß ein Becherglas mit Wasser in das Innere des Autoklaven gebracht wurde und am Manometer der zur angezeigten Temperatur gehörige Druck abgelesen wurde. Eine Erhöhung der Temperatur über 150–160° ist möglichst zu vermeiden, da sonst die Ligninlösung sich stark dunkelrotbraun färbt, was auf Zersetzung hinweist.

Die Aufschlußzeit beträgt für 500 ccm Lösung 30 Minuten. Innerhalb dieser Zeit ist eine vollständige Trennung erreicht. Die Prüfung auf Vollständigkeit geschah wie bei der Festlegung des Temperatureinflusses mit Phlorogluzin-Salzsäure an der zurückbleibenden Zellulose. Die Zeit des Aufschlusses ist angegeben für eine Anheizzeit von 45 Minuten. Der Druck im Autoklaven betrug etwa 4–5 atü.

2. Einfluß von Säure. Wie die Versuche zeigten, hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, dem Glycerin eine geringe Menge Säure, etwa wenige Tropfen bis $\frac{1}{2}$ ccm Salzsäure oder Ameisensäure (bezogen auf 500 ccm Glycerin) zuzugeben. Eine größere Säuremenge hat Flockung des Lignins zur Folge. Rassow und Mitarbeiter¹⁹) geben an, daß diese Säuremengen eine Peptisation des Lignins bewirken, welche Auffassung durch die erwähnte Flockung bei größeren Säuremengen an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Möglicherweise wirkt die Säure gleichzeitig als Spaltungskatalysator, wie Hillmer²⁰) bei seinen Untersuchungen über das Phenollignin annimmt. Man könnte auch die Ansicht vertreten, daß bei der Einwirkung der Salzsäure unter den herr-

¹⁴) A. Friedrich und A. Salzberger, Mh. Chem. 53/54, 989 (1929).

¹⁵) K. Freudenberg, M. Zocher und W. Dürr, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1554 (1929).

¹⁶) K. Wiechert (Papierfabrikant 37, 325, 339, 1939) gibt z. B. an, daß der aus Rotbuchenholz mit Alkohol/Benzol in Lösung gehende Anteil methoxylfrei ist.

¹⁷) H. Erbring und H. Geinitz, Kolloid-Z. 84, 215 (1938); H. Erbring, Papierfabrikant 20, 168 (1939).

¹⁸) Wiesner, Z. analyt. Chem. 17, 511 (1878).

¹⁹) R. Lude, Diss. (Leipzig 1931); H. Gabriel, Diss. (Leipzig 1928).

²⁰) A. Hillmer, Cellulosechem. 6, 169 (1925).

schen Versuchsbedingungen zu einem gewissen Teil Epichlorhydrin gebildet wird, und dieses einen günstigen Einfluß auf den Aufschlußprozeß nimmt. Ein Zusatz von Epichlorhydrin zur Aufschlußlösung zeigte jedoch keine verbessernde Wirkung.

Führt man die Aufschlüsse mit reinem Glycerin durch, so werden demnach gemäß voranstehender Ausführungen völlige Trennungen, d. h. ligninfreie Zelluloserückstände, erhalten, wenn Säuremengen der oben angegebenen Konzentration der Aufschlußlösung zugefügt werden, wobei, wie erwähnt, die Aufschlußtemperatur 150—160° und die Aufschlußzeit 30 Minuten betragen muß. Verwendet man an Stelle des Glycerins Glykol als Lösungsmittel, so gelten die eben gekennzeichneten Aufschlußbedingungen in gleicher Weise auch für dieses Lösungsmittel. Es ist jedoch praktischer, mit letzterem Alkohol zu arbeiten, da infolge der geringeren Viskosität der Ligninlösungen eine leichtere Abtrennung der Zellulose erzielt wird. Die Aufschlüsse wurden deshalb, insbesondere für die Gewinnung größerer Ligninmengen, mit letzterem Alkohol durchgeführt.

3. Mehrmaliger Aufschluß mit Glykol. Von Erbring²¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß es möglich ist, mit einem Glykolansatz bei maximal möglichen Stroheinträgen mehrere Aufschlüsse hintereinander durchzuführen. So wurde die gleiche Glykol- bzw. Glykol-Lignin-Lösung bis zu siebenmal verwandt, ohne daß eine Erschöpfung eintrat. Ein Ende war allein durch den fortlaufenden Verlust an Lösungsmittel gegeben (Quellungs- und Filtrationsverlust). Auch im vorliegenden Falle wurden derartige Mehrfachaufschlüsse durchgeführt.

Die Tabelle I gibt an, daß bei den angewandten vier Aufschlüssen stets ligninfreie Rückstände erhalten wurden. Das Ansatzverhältnis Stroh:Lignin war bei allen Versuchen gleich. Die Glykolabnahmen entsprechen den jeweiligen Lösungsverlusten. Die Viskositäten der an Ligningehalt zunehmenden Lösungen wurden gemessen und sind als Kugelfallzeiten (Höppler-Viskosimeter) in der Tabelle I angegeben. Da bei jedem Aufschluß eine gewisse Menge Wasser frei wird, wurde dieses durch Abblasen des Autoklaven vor seiner Abkühlung zuvor entfernt. Durch diese Maßnahme wurden praktisch konstante Viskositätszunahmen der Ligninlösungen nach den einzelnen Aufschlüssen erhalten.

²¹⁾ H. Erbring, Papierfabrikant 20, 168 (1939).

Tabelle I.

Ver-such	Glykol ccm	Stroh g	Fall-zeit	Ligningehalt des Rückstandes
a	500	20	156''	ligninfrei
b	300	12	165''	ligninfrei
c	200	8	176''	ligninfrei
d	150	6	187''	ligninfrei

4. Aufschluß in Glykol—Wasser-Gemischen. Nachdem am Stroh die näheren Versuchsbedingungen wie Einfluß von Temperatur, Druck, Zeit und Zusätzen zur Erzielung vollständiger Aufschlüsse studiert worden waren, wurde dazu übergegangen, die gewonnenen Erfahrungen auf Holz zu übertragen. Es wurden hierzu Sägespäne von Kiefernholz und Schliff von Fichtenholz verwandt. Derartige Holzbehandlungen erwiesen sich zur Gewinnung größerer Ligninmengen als zweckmäßiger, da bei dem Stroheintrag die Sperrigkeit des Strohs nur geringe Ansatzverhältnisse zuließ. Die Aufschlußbedingungen waren die gleichen, wie sie bei Stroh ermittelt wurden, lediglich mit dem Unterschied, daß hier eine Aufschlußzeit von 45 Minuten angewendet werden muß.

Im Schrifttum ist wiederholt darauf hingewiesen worden, den Aufschluß mit organischen Lösungsmitteln durchzuführen, die gleichzeitig auch Wasser enthalten. So haben z. B. Kleinert und v. Tayenthal²²⁾ vorgeschlagen, zum Zwecke einer möglichst schonenden Behandlung des Holzes und zugleich besseren Erkennung der sich bei der Abtrennung der Zellulosebegleit-substanzen abspielenden Vorgänge dieses einer thermischen Behandlung mit Äthylalkohol—Wasser-Gemischen zu unterziehen. Sie fanden, daß der größte Teil des Lignins und der die Zellulose begleitenden Kohlehydrate hierbei in Lösung gehen. Auch Aronowsky und Gortner²³⁾ verwandten zum Aufschluß verschiedener Hölzer neben reinen Alkoholen Alkohol—Wasser-Gemische. Erbring und Geinitz²⁴⁾ führten gleichfalls den Aufschluß mit Glycerin- und Glykol-Wasser-Gemischen durch. Sie fanden, daß bei diesen Aufschlüssen sowohl bei Stroh als auch bei Kartoffelkraut Zellulosen erhalten wurden, die in Kupferoxydammoniak höhere Viskositäten zeigten als die aus den reinen Lösungsmitteln erhaltenen. Kürzlich hat Schütz²⁵⁾

²²⁾ Th. Kleinert und K. v. Tayenthal, Z. angew. Chem. 39, 788 (1931).

²³⁾ S. J. Aronowsky und R. A. Gortner, Ind. Engng. Chem. 28, 1275 (1936).

²⁴⁾ H. Erbring und H. Geinitz, Kolloid-Z. 84, 215 (1938).

²⁵⁾ C. Schütz, Cellulosechem. 18, 77 (1940).

Holzaufschlußversuche mit Monochloroessigsäure beschrieben und festgestellt, daß der Aufschluß mit wässrigen Lösungen gleichfalls günstige Ergebnisse erbrachte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls, und zwar an Fichtenholzschliff, Versuche mit Glykol—Wasser-Gemischen durchgeführt. Hierbei variierten sowohl der Wassergehalt als auch die Aufschlußtemperatur. Die Versuchsdaten ebenso wie einige charakteristische Eigenschaften der Zellulosen sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.

Nr. des Aufschlusses	I	II	III	IV
Feuchtigkeit der Zellulose in Proz. . . .	12,6	11,2	16,0	11,8
α -Zellulose in Proz. . .	76,8	78,0	80,1	85,8
Pentosane	1,1 bis 1,2 Proz.			
Lignin	keinerlei Rotfärbung mit Phlorogluzin—Salzsäure			

- I = Glykol 160°;
 II = Glykol (33 Proz. Wasser + Salzsäure) 140°;
 III = dasselbe wie II, 170°;
 IV = Glykol (50 Proz. Wasser + Salzsäure) 160°.

Aufschluß I ist nach der für Stroh angegebenen Methode durchgeführt. In einem Erlenmeyer wurden 5 g lufttrockener Holzschliff mit 100 ccm Glykol (Schering-Kahlbaum) übergossen und in den Autoklaven gebracht. Ein Zusatz von Säure erübrigte sich, da das verwandte Glykol ein p_H von 3,5 zeigte (gemessen mit der Glaselektrode), so daß die Azidität genügte, den Aufschluß zu bewirken.

Aufschluß II wurde in der gleichen Weise wie Aufschluß I angesetzt, jedoch wurde das verwendete Glykol mit Wasser im Verhältnis 2:1 verdünnt (Wassergehalt 33 Proz.). Als Aufschlußtemperatur wurde 140° gewählt und diese Temperatur während 30 Minuten eingehalten. Außerdem wurden 0,1 ccm HCl dem Aufschluß zugefügt.

Aufschluß III wurde in der gleichen Weise wie Aufschluß II durchgeführt nur mit dem Unterschied, daß die Aufschlußtemperatur 170° betrug.

Aufschluß IV wurde mit einer Glykol—Wasser-Mischung im Verhältnis 1:1 angesetzt und bei einer Temperatur von 160° während 30 Minuten durchgeführt.

Bei den Aufschlüssen, die mit Glykol—Wasser-Gemischen durchgeführt wurden, wurde außer dem Reaktionsgefäß, das das Gemisch enthielt, ein Becherglas mit etwa 50 ccm Wasser in den Autoklaven gebracht. Dieser Wassereintrag sollte

vermeiden, daß sich bei den angewandten Temperaturen die Zusammensetzung des Glykol—Wasser-Gemisches wesentlich änderte. Nach Abkühlung des Autoklaven wurde das Reaktionsgefäß herausgenommen und die Zellulose durch eine Jenaer Glasfritte von der Porenweite G 2 abfiltriert. Die auf dem Filter zurückbleibende Zellulose wurde 2–3mal mit reinem Glykol und dann mit einer Mischung von Alkohol und Benzol im Verhältnis 1:1 bis zur Farblosigkeit des Filtrates ausgewaschen. Die zurückbleibende Zellulose hat eine grau-weiße Farbe und zeigte mit Phlorogluzin-Salzsäure keinerlei Reaktion auf Lignin. Die Bestimmung des Pentosangehaltes erfolgte nach der von Tollens²⁶⁾ angegebenen Vorschrift. Die Bestimmung des Gehaltes an α -Zellulose geschah nach den Angaben von Wäntig²⁷⁾: Hier nach wurden 2 g der Roh-Zellulose mit 20 ccm einer 17,5proz. Natronlauge in einem Mörser übergossen. Die Lauge gelangte 30 Minuten zur Einwirkung auf die Zellulose, wobei der entstehende Brei mit einem Pistill öfters durchgeknetet wurde. Danach wurde die fünffache Menge Wasser zugegeben und filtriert, bis zur Laugenfreiheit ausgewaschen und mit verdünnter Essigsäure getränkt. Nachdem nochmals mit Wasser ausgewaschen war, wurde in der üblichen Weise im Trockenschrank getrocknet. Da eine vollständig trockene Roh-Zellulose für die Bestimmung der α -Zellulose nicht geeignet ist, kamen Roh-Zellulosen in Anwendung, die noch einen Gehalt an Feuchtigkeit hatten. Die Berechnung des Gehaltes an α -Zellulose bezieht sich jedoch auf die vollständig trockene Zellulose.

Die Tabelle II zeigt, daß sowohl bei einem Zusatz von 33 Proz. als auch 50 Proz. Wasser zu Glykol der Aufschluß noch vollständig verläuft. Es werden in jedem Falle praktisch ligninfreie Zellulosen erhalten. Die Ausbeute an Roh-Zellulosen betrug bei allen Versuchen durchschnittlich 60 Proz. Der Gehalt an α -Zellulose der in wässrigem Medium aufgeschlossenen Produkte liegt etwas höher als der in reinem Glykol. Die Entwicklung eines Aufschlusses mit einer möglichst hohen Ausbeute an α -Zellulose wurde zunächst nicht weiter verfolgt, da in der vorliegenden Arbeit vorerst eine Untersuchung des bei den Glykolaufschlüssen anfallenden Lignins durchgeführt werden sollte.

5. Charakterisierung des verwandten Lignins. Wie bereits erwähnt, wurde zu den anschließenden kolloidchemischen Untersuchungen des Glykollignins als Ausgangsprodukt

²⁶⁾ Tollens u. Kröber, J. Landwirtsch. 1900, 370.

²⁷⁾ P. Wäntig, Zellstoff u. Papier 2, 16 (1922).

Kiefernholz in Form feiner Sägespäne benutzt. Als Aufschlußmethode wurde das Verfahren I nach Tabelle II gewählt, da sich herausstellte, daß bei dem verwandten Glykol eine zusätzliche Beigabe geringer Säuremengen nicht erforderlich war. Es genügt hier vielmehr die bereits vorhandene Säurekonzentration, um einen völligen Aufschluß zu bewirken. Glykol—Wasser-Aufschlüsse wurden zur Gewinnung größerer Ligninmengen nicht angewandt, da beobachtet wurde, daß nach längerem Stehen gelegentlich eine schwache Ausfällung von Lignin eintrat. Im einzelnen wurde folgendermaßen gearbeitet:

In einem 1 Liter fassenden Erlenmeyer wurden 180 g Kiefernholzspäne nach Extraktion und Reinigung mit 800 ccm Glykol übergossen und die Mischung im Autoklaven 45 Minuten auf 160° erhitzt. Die Aufschlußzeit umfaßt nicht die Anheizzeit des Autoklaven bis zur angegebenen Temperatur. Nach Abkühlung des Autoklaven wurde vom ungelösten Rückstand abfiltriert. Ein Teil der zurückbleibenden Zellulose wurde wie oben angegeben mit Glykol und einer Alkohol/Benzol-Mischung 1:1 ausgewaschen und mit Phlorogluzin-Salzsäure auf Ligninfreiheit geprüft. Sie erwies sich als ligninfrei. Die erhaltenen Glykolligninlösungen wurden im Vakuum eingengt, um eine möglichst hohe Ausgangskonzentration zu erhalten. So wurden z. B. 750 ccm bei 100° und 13 mm Hg auf 80 ccm eingengt.

Das Lignin wurde einmal in dieser in Glykol gelösten Form verwandt, d. h. so wie es bei Zerlegung der Holzsubstanz anfällt. Die gleichzeitig vorhandenen geringen Mengen niedermolekularer Beimengungen (Hemizellulosen, Holzgummi u. a.) blieben hierbei unberücksichtigt. Bei diesem Präparat sollte vielmehr vermieden werden, daß durch Umfällung eine eventuelle Veränderung des Lignins eintreten könnte. Dieses Ligninpräparat soll mit Lignin I bezeichnet werden. Außerdem wurde das Lignin auch in einer durch Umfällung gereinigten Form verwandt. Diese Reinigung des Lignins bestand darin, daß die Glykol-lösung mit Wasser stark verdünnt wurde, wobei das Lignin ausflockte. Zwecks besserer Flockung wurden dem Wasser geringe Mengen Kalziumchloridlösung zugesetzt (einige Tropfen 2 n Lösung auf 1 Liter). Aluminiumchlorid bewirkt in noch geringerer Menge eine gute Flockung. Es mußte aber damit gerechnet werden, daß sich Aluminiumoxydhydrat bildet, welches vom Lignin stark adsorbiert wird und so dessen Reinheit beeinträchtigt. Das geflockte Lignin sammelt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit an, was wahrscheinlich durch Adsorption von Gasblasen

hervorgerufen wird. Eine Erhitzung der Flüssigkeit auf 55° bewirkt eine gröbere und damit besser filtrierbare Ausscheidung des Lignins und außerdem ein Absetzen der Flocken, ohne daß eine Veränderung der Farbe des Lignins eintritt. Die überstehende Lösung war von dunkelgelber Farbe, woraus geschlossen werden kann, daß gewisse niedermolekulare Anteile des Lignins hierbei nicht ausflocken. Nach vorsichtigem Dekantieren wurde die überstehende Flüssigkeit abgossen, das Lignin durch eine Jenaer Glasfritte G 3 abfiltriert und 10—12mal mit heißem Wasser, dem geringe Mengen von Kalzium- oder Magnesiumsalzen zugesetzt waren, und schließlich mit kaltem destilliertem Wasser ausgewaschen. Hierauf wurde das erhaltene Lignin zunächst an der Luft und dann im Trockenschrank bei 70° getrocknet. War das Lignin nicht vollständig von anhaftenden Glykolresten befreit, was nur durch intensives Auswaschen zu erreichen ist, so verflüssigte es sich bereits bei einer Trockentemperatur von 40—50°. Gegebenenfalls wurde das Lignin zwecks weiterer Reinigung nochmals in Glykol aufgelöst und die Fällung ein zweites Mal vorgenommen. Dieses vorbehandelte und gereinigte Produkt soll mit Lignin II bezeichnet werden.

II. Das kolloidchemische Verhalten des Glykollignins.

Nachdem die Versuchsbedingungen für eine vollständige Herauslösung des Lignins aus der Holzsubstanz festgelegt und ausreichende Mengen Glykollignin gewonnen waren, wurde dieses auf seine kolloidchemischen Eigenschaften näher untersucht. Insbesondere wurden das Strömungsverhalten der Lösungen, die optischen sowie oberflächen- und grenzflächenaktiven Eigenschaften des Lignins in Lösung, Löslichkeiten und Änderungen des kolloidchemischen Verhaltens des Lignins bei Einführung neuer Gruppen in den Molekülkomplex eingehender untersucht. Eigenschaften von technischem Interesse werden kurz gestreift.

6. Gültigkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes. Bei einfachen Flüssigkeiten, echten Lösungen sowie Gasen ist die Viskosität bekanntlich eine Konstante. Fließgeschwindigkeit und bewegende Kraft sind einander proportional. Bei dispersen Systemen, wie Suspensionen, Emulsionen und Kolloiden ist dagegen bekannt, daß die Viskosität mit dem Tangentialdruck eine Änderung zeigen kann. Im allgemeinen verläuft diese Inkonzanz des Viskositätswertes in der Weise, daß die Viskosität mit kleiner werdendem Druck ansteigt. Man bezeichnet ein solches

Verhalten als „Strukturviskosität“. Während diese Eigenschaft kurz nach ihrem Auffinden als „Viskositätsanomalie“ bestimmter Kolloide bezeichnet wurde, kann sie heute als ein allgemeines analytisches Hilfsmittel zur Erkennung des Kolloidzustandes gelten. Nach allen bisherigen Erfahrungen findet sich Strukturviskosität nur bei kolloiden oder gröber dispersen Systemen, niemals bei typisch molekulardispersen Lösungen. Insbesondere wird sie angetroffen bei Kolloiden mit lyophilen Eigenschaften.

Bei Ermittlung der Viskosität im Kapillarviskosimeter gilt bei normalen Flüssigkeiten (ohne Strukturviskosität) und wirbelfreier Strömung das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz:

$$v = P \frac{\pi R^4}{8 L \eta} \quad (1)$$

Hierin bedeuten v = Fließgeschwindigkeit in ccm/sec, P = Druckdifferenz zwischen den Kapillarenden, η = Viskosität, R = Radius und L = Länge der Kapillare in Zentimeter. Bei Vorliegen von Strukturviskosität treten Abweichungen von diesem Gesetz auf. Untersucht man stets in der gleichen Kapillare, so vereinfacht sich die Beziehung, und zwar ist die Geschwindigkeit v , mit der die Lösung durch die Kapillare fließt, proportional der Druckdifferenz P und umgekehrt proportional der Viskosität η der Lösung

$$v = K \cdot P \frac{1}{\eta} \quad (2)$$

und weiterhin für ein konstantes Durchfließvolumen

$$\eta = \text{const } P \cdot t. \quad (3)$$

Es lag nun nahe, die Ligninlösungen in dieser Weise auf ihr Verhalten beim Fließen zu untersuchen, da eine Abweichung vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz wichtige Rückschlüsse über den Lösungszustand des Lignins gestattet. Es wurde daher die Druckabhängigkeit der Viskosität sowohl des Lignins I als auch des Lignins II in Glykollösungen untersucht. Zu den Messungen wurde ein Kapillarviskosimeter gewählt, bei dem die zu prüfenden Lösungen nicht durch ihren eigenen hydrostatischen Druck, sondern durch einen mit Hilfe von zwei großen Druckflaschen erzeugten Druck durch eine horizontal liegende Kapillare gedrückt werden. Zum ersten Male wurde dieses Viskosimeter von Tsuda²⁸⁾ beschrieben. Da sich diese Viskosimeterform in der Zwischenzeit als außerordentlich brauchbar herausgestellt hat (genaues Arbeiten bei kleinsten Flüssigkeitsmengen) und in der Literatur nicht

immer eine ausreichende Beschreibung des Apparates sowie seiner Handhabung anzutreffen ist, sei zunächst auf die methodische Seite etwas genauer eingegangen.

Das Viskosimeter besteht aus einer horizontal liegenden Kapillare K (Fig. 1a), an deren beiden Enden Glasrohre angeschmolzen sind, die im Verhältnis zur Kapillare einen großen Durchmesser haben und mit einer Skala versehen sind. Diese Skala gestattet die Ablesung des Volumens wie bei einer Bürette (M_1 und M_2 in Fig. 1a). Zur Raumersparnis ist die Anordnung S-förmig. Die freien Enden der Meßröhrchen sind rechtwinklig nach oben gebogen und dienen zur Einfüllung der Lösung und zum Anschluß an eine Druckapparatur. Zur Erzeugung des Druckes dienen zwei Glasflaschen von je etwa 10 Liter Inhalt, in die am Boden je ein Stutzen eingeschmolzen ist, durch welchen die Flaschen mittels eines Gummischlauchs verbunden werden können. In den Flaschen

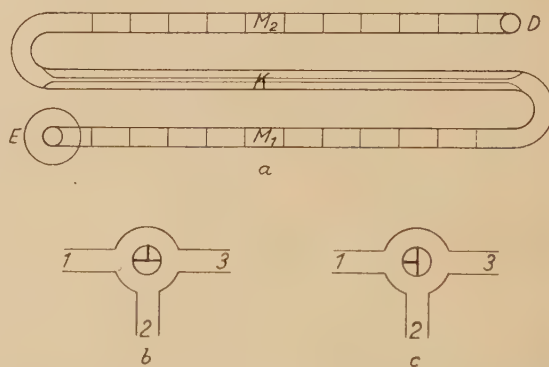


Fig. 1. Viskosimeter nach Tsuda. a) Aufsicht. b) und c) Stellung des Dreiwegehahnes nach der Beschreibung im Text.

befinden sich etwa 5 Liter Wasser, und die eine von ihnen ist oben mit einem durchbohrten Stopfen versehen, durch den ein Glasrohr, das mit einem Schenkel eines Dreiwegehahnes verbunden ist, eingeführt ist. Durch Heben der nicht verschlossenen Flasche kann in der anderen ein Druck erzeugt werden, ähnlich wie bei einem Gasometer. Bei der Ausführung der Messung wurde der Schenkel 3 des Dreiwegehahnes (Fig. 1b, c) mit dem Glasrohr der verschlossenen Druckflasche und der Schenkel 1 über ein offenes Manometer, welches zur Anzeige des Druckes dient, mit dem Ende D (Fig. 1a) verbunden. Der Schenkel 2 des Dreiwegehahnes steht mit der Atmosphäre in Verbindung. Das Viskosimeter wird auf einer Unterlage befestigt und in einen Thermostaten eingebracht. Die Unterlage gestattet mittels dreier Justierschrauben ein genaues Justieren der Kapillare in die horizontale Lage. Danach wird das Rücken des Dreiwegehahnes in die in Fig. 1c angezeigte Stellung gedreht und die zu messende Lösung bei E in das Viskosimeter eingefüllt. Die Menge der Lösung muß so bemessen sein, daß während der Messung die Enden des Flüssigkeitsfadens in den beiden Meßröhrchen M_1 und M_2 sich gegenüberliegen. Ist die zu messende Lösung in das Viskosimeter eingefüllt und dieses justiert, so wird die Apparatur 30 Min. stehen gelassen. Während dieser Zeit dürfen die Menisken der Lösung sich nicht ver-

²⁸⁾ S. Tsuda, Kolloid-Z. 45, 325 (1928).

schoben haben. Ist dieses der Fall, so muß die Justierung nochmals überprüft werden. Hierauf wird das Viskosimeter durch Drehen des Hahnkückens des Dreivegehahnes in die in Fig. 1b angegebene Stellung mit der Druckapparat, die vorher auf einen bestimmten Druck eingestellt war, verbunden. Mit einer Stoppuhr wird die Zeit gemessen, die nötig ist, um eine bestimmte Menge der zu messenden Lösung durch die Kapillare fließen zu lassen. Darauf wird das Kücken des Dreivegehahnes wieder in die Stellung der Fig. 1c gebracht und durch Anlegen eines kleinen Unterdruckes bei 2 in der Fig. 1c der Meniskus der Flüssigkeit in den Meßröhrchen M_1 und M_2 in die ursprüngliche Lage gebracht, worauf die Messung wiederholt wird. Bei einiger Übung können die Messungen schnell hintereinander durchgeführt werden bei ständig ändernden Drucken. Man erhält somit in kurzer Zeit einen Überblick über den gesamten Fließbereich bei allen experimentell zugängigen Fließgeschwindigkeiten. Ein Schema der Apparatanordnung ist übersichtshalber nochmals in Fig. 2 dargestellt.

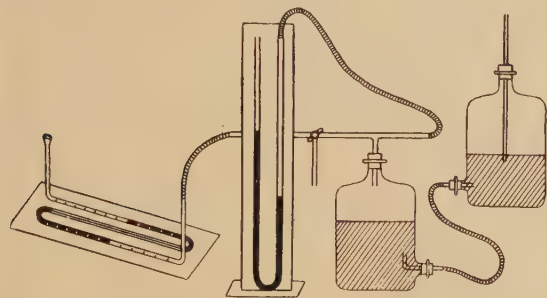


Fig. 2. Viskosimeter nach Tsuda. Gesamtansicht.

Die nach voranstehender Meßmethodik am Lignin I erhaltenen Werte sind in Tabelle III zusammengestellt. In der ersten Spalte der Tabelle ist der Druck in Zentimeter Wassersäule angegeben, unter dem die Flüssigkeit durch die Kapillare fließt. In der zweiten Spalte ist die Zeit eingetragen, die nötig war, um 0,3 ccm der Lösung bei dem zugehörigen Druck durch die Kapillare fließen zu lassen. In Spalte drei sind die Produkte $P \cdot t$ gebildet, die nach (3) der Viskosität proportional sind. Spalte vier enthält für die beiden höchsten Konzentrationen sowie für das Lösungsmittel den der Fließgeschwindigkeit proportionalen Wert $\frac{1}{t}$. Die Bezeichnungen c_0 , c_1 , $c_2 \dots$ beziehen sich auf die Konzentrationen der Lösungen an Lignin. Die Konzentration der mit c_0 bezeichneten Lösung wurde dadurch bestimmt, daß ein abgemessener Teil in Wasser gegossen und die Menge des ausgeflockten Lignins bestimmt wurde. Die Lösung enthielt 0,24 g Lignin im Kubikzentimeter, dies entspricht einer Volumkonzentration von 16 Proz. Der Radius der Kapillare, die sehr sorgfältig angefertigt sein muß,

Tabelle III.

P	t	$P \cdot t$	$\frac{1}{t} \cdot 10^2$
40	30	1200	3,3
38	33	1250	3,0
36	36	1300	2,8
34	39	1330	2,6
32	42	1340	2,4
30	46,5	1400	2,2
28	51,5	1440	1,95
26	59	1530	1,7
24	64	1535	1,5
22	80	1760	1,25
20	90	1800	1,1
18	113,5	2040	0,9
16	143	2285	0,7
12	279	3360	0,36
10	381	3810	0,26
8	607	4850	0,16
6	1200	7200	0,08

Konzentration: c_0

P	t	$P \cdot t$	$\frac{1}{t} \cdot 10^2$	t	$P \cdot t$
40	5,4	216	18,5	3,3	132
36	6,0	216	16,5	3,7	132
32	6,7	216	14,9	4,1	132
28	8,0	224	12,5	4,7	132
24	10,0	240	10,0	5,5	132
20	12,0	240	8,3	6,7	132
16	16,2	259	6,2	8,5	131
12	23,0	276	4,35	11,1	133
8	38,0	304	2,51	17,3	138
6	56,5	340	1,77	24,0	144
5	79,0	395	1,26	—	—
4	105,0	420	0,95	39,0	156
3	154,0	462	0,65	53,0	160
2	305,0	610	0,33	87,0	174
1	1058,0	1060	0,09	190,0	190

Konzentration: c_1

Konz.: c_2

P	t	$P \cdot t$	t	$P \cdot t$	t	$P \cdot t$	$\frac{1}{t} \cdot 10^2$
40	2,7	108	2,2	88	2,1	84	47,5
36	3,0	108	2,5	90	2,3	83	42,5
32	3,4	108	2,9	92	2,5	80	40,0
28	3,8	107	3,2	89	2,9	81	34,5
24	4,6	110	4,0	88	3,4	82	29,5
20	5,5	110	4,6	92	4,1	82	24,5
16	6,9	109	5,9	95	5,1	82	19,25
12	9,2	110	7,9	95	6,8	82	14,7
8	14,4	115	12,0	96	10,3	82	9,7
4	30,0	120	24,0	96	20,7	83	4,8
2	61,0	122	57,0	114	41,5	83	2,4
1	140,0	140	135,0	135	81,0	81	1,2

Konz.: c_3

Konz.: c_4

Konz.: c_L

c_0 = 16 Proz. (Vol.) Lignin, c_1 = 8 Proz. (Vol.) Lignin, c_2 = 4 Proz. (Vol.) Lignin, c_3 = 2 Proz. (Vol.) Lignin, c_4 = 1 Proz. (Vol.) Lignin, c_L = reines Glykol.

wurde nach der üblichen Methode durch Messung der Länge und des Gewichtes eines Quecksilberfadens mit 0,80 mm bestimmt. Die Länge der Kapillare betrug 24 cm. Die Versuche wurden bei einer konstanten Temperatur von 25° (Thermostat) durchgeführt.

Die Werte der Tabelle III sind in Fig. 3 für einige Konzentrationen graphisch dargestellt. Auf der Abszisse sind der Druck P , auf der Ordinate die der Fließgeschwindigkeit entsprechenden $\frac{1}{t}$ -Werte aufgetragen. Falls eine

Unabhängigkeit der Viskosität vom Druck vorliegt, müßten für jede Konzentration Geraden erhalten werden, die durch den Nullpunkt gehen und deren Neigungen umgekehrt proportional der

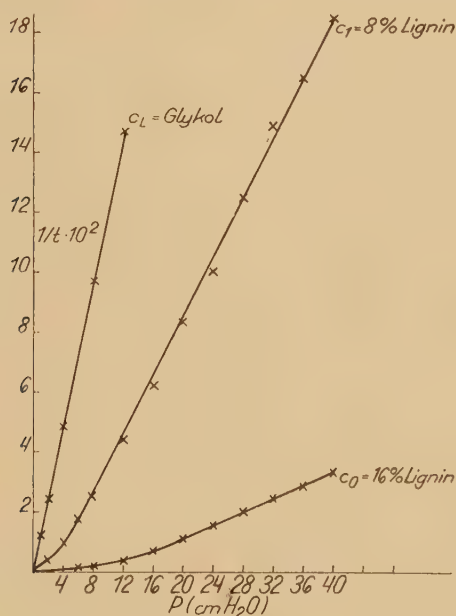


Fig. 3. Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz bei Lignin I für verschiedene Konzentrationen. Unter c_L ist die Kurve für das Lösungsmittel eingezeichnet.

Viskosität sind. Aus Fig. 3 folgt jedoch, daß diese Forderung für beide herangezogenen Ligninkonzentrationen nicht zutrifft. Es werden vielmehr Abweichungen von der linearen Proportionalität zwischen P und $\frac{1}{t}$ beobachtet, die um so ausgesprochener sind, je konzentrierter die Lösung ist. Zum Unterschied gegenüber Suspensionen münden die Kurven mit wohldefinierter Neigung in den Nullpunkt ein. Dieser Neigung entspricht eine bestimmte Anfangsviskosität bei kleinen Geschwindigkeiten, im Gegensatz zu vielen Sus-

pensionen, die eine gewisse „Festigkeit“ besitzen, die erst bei einem bestimmten Tangentialdruck überschritten wird. Die Abweichung der Fließkurven von der Linearität in Fig. 3 weist darauf hin, daß die Viskosität der Ligninlösungen einen vom Druck abhängigen Wert annimmt. Ein solches Verhalten nennt man, wie oben ausgeführt, „Strukturviskosität“. Zum Vergleich ist in Fig. 3 auch die Kurve des reinen Lösungsmittels eingezeichnet, die die geforderte Gerade ergibt und somit gleich als Eichung des Viskosimeters gelten kann.

Die Abhängigkeit des Fließwertes vom Druck- oder Schergefälle ist besonders erkenntlich, wenn man die relativen Viskositätswerte z. B. als $P \cdot t$ -Produkte gegen die zugehörigen Druckwerte aufträgt. Hierbei erhält man eine Darstellung, wie sie in Fig. 4 gegeben ist: Für das reine Lösungsmittel eine Gerade, parallel zur Abszisse; für die Ligninlösungen ansteigende $P \cdot t$ -Werte bei kleinen Drucken bzw. Fließgeschwindigkeiten.

Bekanntlich gehorcht die Abhängigkeit der Strukturviskosität vom Druck in typischen Fällen einer von Ostwald—de Waele aufgestellten Gleichung²⁹⁾:

$$\frac{1}{t} = k \cdot p^n \text{ bzw. } -\log t = \log k + n \cdot \log p. \quad (4)$$

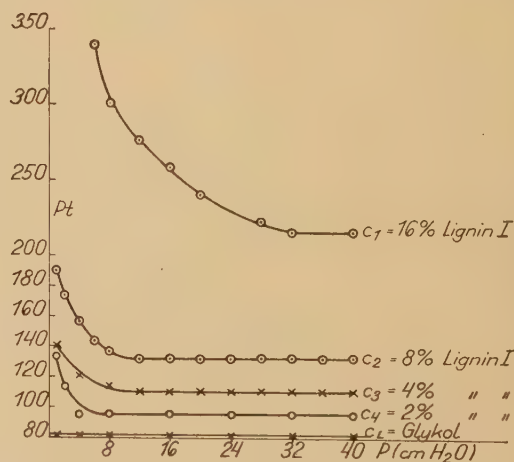


Fig. 4. Strukturviskosität im Pt/P -Diagramm für Lignin I.

Fig. 4a zeigt eine graphische Prüfung dieser Beziehung am Lignin I mit der Konzentration 16 Proz. Die Geradlinigkeit zeigt, daß das auch im vorliegenden Falle auf die Gleichung von Ostwald—de Waele ausgezeichnet zutrifft.

Dieses strukturviskose Fließen, das selbst bei den geringsten Ligninkonzentrationen noch beob-

²⁹⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 36, 99, 157, 248 (1925).

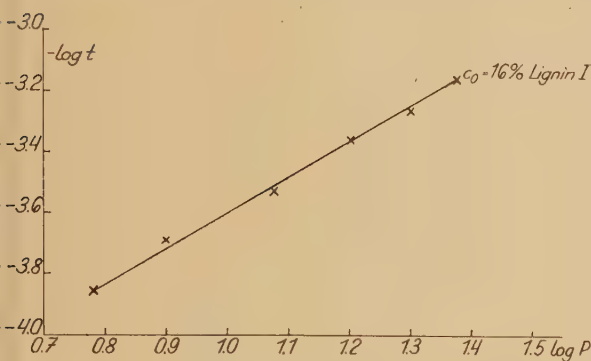


Fig. 4a. Graphische Prüfung der Beziehung von Wo. Ostwald-de Waele.

achtet wird, gibt einen experimentellen Beweis dafür, daß in diesen Lösungen nichtmolekulardisperse Einheiten im üblichen Sinne vorliegen. Die Kurven entsprechen in ihrem Verlauf in jeder Weise denen anderer typisch lyophiler Kolloide. In gleicher Weise wie Glykollösungen von Lignin I wurden auch solche vom Lignin II untersucht. Dieses letztere Präparat entsprach bekanntlich einem Lignin, das durch Fällung in Wasser und Wiederauflösung in Glykol einer weitgehenden „Reinigung“ unterzogen worden war. Die mit diesem Lignin erhaltenen Viskositätswerte sind in Tabelle IV zusammengestellt, in der wiederum die $P \cdot t$ -, sowie P -Werte, für die höchste Konzentration auch die $\frac{1}{t}$ -Werte eingetragen sind: Die Meßtemperatur betrug 20°.

Tabelle IV.

P	$P \cdot t$ c_0	$\frac{1}{t} \cdot 10^2$ c_0	$P \cdot t$ c_1	$P \cdot t$ c_2	$P \cdot t$ c_3	$P \cdot t$ c_4	$P \cdot t$ c_5	$P \cdot t$ c_L
18	310	5,8	184	155	146	135	133	131
16	310	5,15	184	157	144	138	133	—
14	312	4,48	185	155	147	140	133	130
12	308	3,85	188	156	145	140	133	132
10	312	3,25	192	162	146	140	136	131
8	317	2,52	195	166	146	140	135	133
η_{rel}	2,32		1,42	1,21	1,11	1,05	1,02	

$c_0 = 10$ Proz. (Vol.) Lignin, $c_1 = 5$ Proz. (Vol.) Lignin, $c_2 = 2,5$ Proz. (Vol.) Lignin, $c_3 = 1,25$ Proz. (Vol.) Lignin, $c_4 = 0,62$ Proz. (Vol.) Lignin, $c_5 = 0,31$ Proz. (Vol.) Lignin, $c_L =$ reines Glykol.

Die Tabelle IV zeigt praktisch eine Konstanz der $P \cdot t$ -Werte bis zur höchsten gemessenen Konzentration. Für die Lösungen des Lignins II ist somit das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches gültig. Dies geht auch aus Fig. 5 hervor, bei der

für die konzentrierteste Lösung (10 Vol.-Proz.) wiederum die Beziehung $\frac{1}{t}/P$ dargestellt ist. Es wird eine Gerade erhalten, die durch den Nullpunkt geht, wie dies das Gesetz erfordert. Erwähnt sei, daß die Viskositätswerte etwas oberhalb derer entsprechend konzentrierter Lösungen des Präparates I liegen, was seinen Grund insbesondere in der geringeren Meßtemperatur haben dürfte. Die unterste Querreihe der Tabelle IV enthält die η_{rel} -Werte der Lösungen, d. h. die Werte von $P \cdot t_{Lösung}/P \cdot t_{Lösungsmtl.}$. Diese Werte gestatten eine Prüfung des Konzentrationseinflusses des Lignins auf die Viskosität, da sie eine Konstante darstellen für den gesamten Strömungsbereich. Eine solche Prüfung soll später durchgeführt werden.

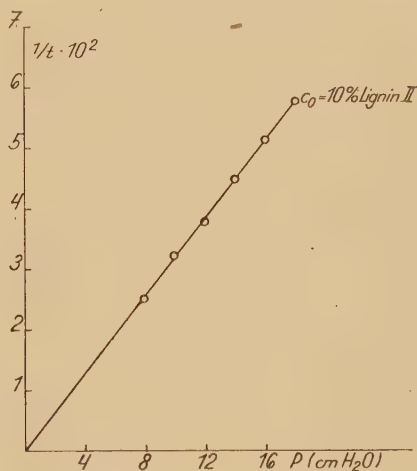


Fig. 5. Erfüllung des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes Lignin II.

Aus der Gegenüberstellung beider Ligninpräparate folgt, daß die Eigenschaften, die das Auftreten von Strukturviskosität bedingen, bei der Fällung und anschließenden Wiederauflösung im gleichen Lösungsmittel verschwinden. Es ist dies eine häufig beobachtete Erscheinung bei der „Reinigung“ von Kolloiden. Sie hat ihre Ursache in einer Veränderung des oft nur labilen Ausgangskolloids, das im Verlaufe von Fällungen z. B. irreversible Änderungen seiner Dispersität sowie Solvatisierung und damit seiner Lösungseigenschaften erleiden kann. Auch für den vorliegenden Fall können derartige Eigenschaftsänderungen der Grund für das Ausbleiben des strukturviskosen Fließens beim Präparat II sein, sofern man rein chemische Vorgänge bei der Fällung des Glykollignins außer acht lassen will.

Natürlich muß auch daran gedacht werden, daß das „native“ Glykollignin noch anderweitige Bestandteile und Begleitsubstanzen enthalten kann, so daß auch hierdurch die erwähnten Fließeigenschaften hervorgerufen sein könnten. Das Ziel der durchgeführten Viskositätsmessungen war u. a., mit Hilfe der Druckviskosimetrie die Kolloidnatur der Glykolligninlösungen nachzuweisen. Für das Präparat I konnte dies unter Berücksichtigung des letzterwähnten Vorbehaltes geschehen. Das Zutreffen des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes beim Präparat II bedeutet hingegen nicht, daß etwa in diesen Lösungen keine Teilchen von kolloider Größe vorliegen dürfen. Es besagt dies lediglich, daß bei Betrachtung der Strömungsverhältnisse diese Lösungen sich wie reine Flüssigkeiten verhalten. Nichtvorhandensein von Strukturviskosität ist aber noch kein Beweis für Nichtvorliegen der Lösung eines Kolloids. Auch Lösungen vieler Albumine zeigen z. B. normale Fließkurven. Weitere Untersuchungen werden vielmehr zeigen, daß auch bei diesen Lösungen Eigenschaften angetroffen werden, wie sie für Kolloide typisch sind.

7. Einfluß von Konzentration und Temperatur auf die Viskosität. a) Allgemeines. Die Eigenschaften von Hochpolymeren werden bekanntlich wesentlich bestimmt durch ihre Größe und Gestalt. Unter diesem Gesichtspunkt erschien es von Interesse, den Versuch zu unternehmen, einen Einblick in den morphologischen Bau des Lignins zu erhalten. Das Lignin kann als Polymerisations- oder Polykondensationsprodukt eines noch unbekannten Grundkörpers angesehen werden, den man wahrscheinlich den Derivaten des Phenylpropanes zurechnen kann, wobei der Propanrest 3 Sauerstoffäquivalente enthält, von denen noch nicht sicher feststeht, ob sie nur als Hydroxyl- oder zwei davon als Karbonyl-Sauerstoff vorliegen³⁰). Polymerisationen oder Polykondensationen können nun in zweierlei Art verlaufen. Einmal kann als Endprodukt ein korpuskularer, dreidimensionaler Körper erhalten werden, zum andern kann die Zusammenlagerung der Moleküle in einer bevorzugten Richtung, also fibrillar, erfolgen. Eine Entscheidung hierüber kann oft den viskosimetrischen Daten der Lösungen dieser Produkte entnommen werden. Die dreiseitig vernetzten Teilchen werden sich erwartungsgemäß in ihren Lösungen hierbei wie Moleküle von korpuskularer Gestalt verhalten, während die fibrillar gebauten Teilchen die

Möglichkeit haben, in Lösung vielerlei Gestalt anzunehmen. Es ist jedoch zu bedenken, daß die dreidimensionalen Körper in Lösung keine ideale Kugelgestalt besitzen, ebensowenig wie die fibrillaren Teilchen eine vollständig gestreckte Form einnehmen werden.

Die Ermittlung des Konzentrationsverlaufs der Viskosität ist heute eine der wichtigsten Methoden geworden zum Studium Hochpolymerer in Lösung. Ausgangspunkt für die Beschreibung dieser Viskositätsbeziehungen ist die bekannte, von Einstein³¹) abgeleitete Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration kugelförmiger Kolloide

$$\begin{aligned}\eta &= \eta_0(1 + 2,5 c_v) \\ \frac{\eta}{\eta_0} &= \eta_{rel} = 1 + 2,5 c_v \\ \eta_{rel} - 1 &= \eta_{spec} = 2,5 c_v,\end{aligned}\quad (5)$$

wobei η = Viskosität bei der Konzentration c , η_0 = Viskosität des reinen Lösungsmittels und c_v = Volumenkonzentration des gelösten Stoffes

bedeuten. $\frac{\eta}{\eta_0}$ wird als relative Viskosität η_{rel} und

$\eta_{rel} - 1$ als spezifische Viskosität η_{spec} bezeichnet. Voraussetzung für die Anwendbarkeit obiger Beziehung ist, daß

1. die gelösten Moleküle sich wie starre Kugeln verhalten und sich gegenseitig nicht beeinflussen,
2. die gelösten Moleküle groß sind gegenüber der freien Weglänge der Moleküle des Lösungsmittels, das Lösungsmittel muß inkompressibel sein,
3. die Lösung soweit verdünnt ist, daß das Volumen des Lösungsmittels groß ist gegenüber dem der gelösten Substanz,
4. keinerlei chemische oder physikalische Wechselwirkung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und denen des Lösungsmittels auftritt.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so tritt bei Betrachtung der Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration nur das Gesamtvolumen der Teilchen in Erscheinung. Der Dispersitätsgrad der Lösung oder der Suspension hat nach (5) keinen Einfluß auf die Viskosität. Der Zahlenfaktor 2,5 gilt ebenfalls nur, wenn die oben genannten Bedingungen erfüllt sind.

Für den Fall, daß die Teilchengestalt von der der Kugel abweicht, sind umfangreiche Rechnungen angestellt worden. Die Rechnungen sind meistens für ellipsoide Teilchen ausgeführt worden und führen zu recht komplizierten Ergeb-

³⁰) K. Freudenberg, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe II (Leipzig 1939).

³¹) A. Einstein, Ann. Physique (4) 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).

nissen³²). Stäbchenförmige Teilchen können eine Rotationsbewegung während des Fließens annehmen und damit fortwährend ihre Einstellung zur Richtung der Flüssigkeitsströmung ändern. Weiter kann man erwarten, daß die Brown'sche Bewegung der Teilchen in den Prozeß eingreift und das Ergebnis beeinflußt. Obwohl die Rechnung für nichtkugelförmige Teilchen aus den angegebenen Gründen sich außerordentlich schwierig gestaltet, kann man doch annehmen, daß im wesentlichen der Zahlenfaktor 2,5 durch die Teilchengestalt beeinflußt sein wird. Bredée³³) hat dies zum Ausdruck gebracht, indem er dem Einstein'schen Zahlenfaktor 2,5 eine Konstante zuordnete, die er mit V_0 bezeichnet und Voluminosität nennt. Die Formel (5) erhält also nach der Bredée'schen Erweiterung die Form

$$\eta_{\text{spec}} = 2,5 V_0 c_v \quad (6)$$

$$\text{oder } V_0 = \frac{\eta_{\text{spec}}}{2,5 c_v}$$

Die Konstante V_0 wird dabei als ein Maß des scheinbaren Volumens angesehen, im Gegensatz zu dem wirklichen Volumen.

Bei Teilchen, die eine gestreckte Gestalt haben, nimmt die von Bredée eingeführte Größe V_0 einen großen Wert an, wie Houwink³⁴) nachweist. Ist der Größe V_0 jedoch ein Zahlenwert von 3—5 zuzuschreiben, so kann man annehmen, daß es sich dann um Teilchen handelt, die eine nahezu kugelförmige Gestalt aufweisen. Die Abweichungen, die von der idealen Kugelgestalt auftreten und von der Bredée'schen Konstante V_0 formelmäßig angegeben werden, können auf Ursachen zurückgeführt werden, die sehr verschiedener Art sein können. Houwink gibt als hauptsächliche Möglichkeiten die folgenden an:

1. Die Teilchen können eine von der Kugelgestalt abweichende Form annehmen, sei es, daß sie zu Stäbchen entarten oder daß ihre Oberfläche Fransen aufweist, wie dies bei den Harzen wahrscheinlich der Fall ist, und

2. es können Gruppen von stäbchenförmigen Gebilden vorliegen, die sich in ihrer Gesamtheit wie Teilchen von annähernd kugelförmiger Gestalt benehmen.

Liegt der zuletzt angeführte Fall einer Vortäuschung von nahezu kugelförmigen Teilchen vor, dann gestattet nach Staudinger³⁵) die Untersuchung der Veränderung von V_0 bei höheren Temperaturen eine Festlegung dieser Tatsache. Staudinger geht davon aus, daß die zu Gruppen assoziierten Teilchen sich bei höheren Temperaturen in ihre Grundkörper spalten

und einen Wert von $\frac{\eta_{\text{spec}}}{c_v}$ aufweisen, der von dem bei niedriger Temperatur um mehr als 10—20 Proz. abweicht, d. h., daß die Werte für die Quotienten $\frac{V_0(20^\circ)}{V_0(60^\circ)}$ nicht wesentlich über 1 ansteigen dürfen, wenn Teilchen vorliegen, die bei 20° keine Gruppenbildung mit pseudokugliger Gestalt aus stäbchenförmigen Grundgebilden aufweisen.

3. Es kann eine zu hohe Konzentration vorliegen, die den Teilchen keine Möglichkeit gibt, sich nach der von Einstein geforderten Weise frei zu bewegen, so daß die Werte für V_0 stark ansteigen. Bei größeren Konzentrationen wird die Viskosität nicht mehr linear mit der Konzentration ansteigen. Staudinger bezeichnet die Konzentration, bei der die Linearität gegen η_{spec} aufhört, als Grenzkonzentration und macht aus deren Wert Aussagen über die Größe der Teilchen bei kettenförmigen Kolloiden.
4. Geringe Änderungen der V_0 -Werte bei verschiedenen Temperaturen können auf Änderungen der Solvation zurückgeführt werden.

Wenn auch die Größe V_0 , wie gezeigt worden ist, vielerlei Einflüssen unterworfen ist, so kann sie doch immerhin näherungsweise einigen Aufschluß über die Gestalt der Teilchen geben.

Im vorliegenden Zusammenhang ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Lösungen von Bedeutung. Diese kann dargestellt werden nach Sheppard³⁶), und zwar ist

$$\eta = \frac{1}{\eta} = Ae^{-\frac{K}{T}} \quad (7)$$

³⁵) H. Staudinger, Die hochpolymeren Verbindungen (Berlin 1932).

³⁶) Sheppard, The Fluidity of Liquids. J. Rheology 1, 349 (1930).

³²) Jeffery, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 102, 163 (1923); E. Guth, Kolloid-Z. 74, 147 (1936); 75, 15 (1936); H. Eyring, Physic. Rev. 39, 746 (1932). Siehe auch H. L. Bredée und I. de Booy, Kolloid-Z. 79, 31 (1937); 79, 43 (1937); W. Philippoff und K. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 639 (1937); M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. 95, 207 (1941).

³³) H. L. Bredée, Chem. Weekbl. 30, 223 (1933). H. L. Bredée und I. de Booy, loc. cit.

³⁴) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934), 192

Hierin sind A und K Stoffkonstanten und T die absolute Temperatur. Die Konstante A hängt mit dem Molekulargewicht und der Dichte zusammen, während K einen Ausdruck für die Wärme darstellt, die nötig ist, um bei Assoziationen den Zusammenhang der Teilchen zu lösen. Wechselt der Assoziationstypus nicht, so ändert sich die Konstante K nicht und die Kurve $\log \frac{1}{\eta} / \frac{1}{T}$ stellt eine Gerade dar.

b) Experimentelle Ergebnisse. Die Viskositätsmessungen zur Bestimmung des Konzentrations- und Temperatureinflusses sind im Höppler-Viskosimeter durchgeführt worden. Dieses Viskosimeter gestattet die Messung der Viskosität nach dem Prinzip der Kugelfallmethode. Der Apparat ist so bekannt, daß auf eine genaue Beschreibung verzichtet werden kann. Aus der Zeit, die eine Kugel von bestimmtem Radius und bestimmter Dichte braucht, in einem mit der zu untersuchenden Lösung gefüllten Rohr eine festgelegte Strecke zu durchlaufen, kann mit Hilfe der Formel

$$\eta = F(S_k - S_L)K \quad (8)$$

die Viskosität berechnet werden. Dabei ist F die Fallzeit der Kugel durch die angegebene Strecke in Sekunden, S_k und S_L die Dichten der Kugel und der Lösung und K eine für die Kugel charakteristische Materialkonstante. Der Wert für η wird dabei direkt in Zentipoisen angegeben. Zur Ausführung der Messung bei verschiedenen Temperaturen wurde das Viskosimeter mit dem für diese Zwecke konstruierten Ultrathermostaten nach Höppler verbunden, der erlaubt, eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,05^\circ$ zu erreichen. Für die Messungen war die Kenntnis der Dichte der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen erforderlich, da diese sowohl zur Berechnung der Viskositäten nach (8), als auch zur Korrektur der Werte für die Volumkonzentration der Lösung benötigt wurden. Die Dichten wurden nach der Pyknometermethode für drei Temperaturen bestimmt, für die anderen Temperaturen durch Extrapolation ermittelt. Die Dichte des Lignins wurde zu 1,518 ermittelt.

Als Ausgangslösung für die Messungen wurde eine Lösung von Lignin II mit einer Volumkonzentration von 10 Proz. hergestellt. Sowohl zu diesen wie zu den späteren Untersuchungen wurde das Lignin II gewählt, da mit diesem Präparat genaue Konzentrationen festzulegen waren, während bei Lignin I die Konzentration sich lediglich auf den durch Wasser fällbaren Anteil bezieht. Außerdem sollten gerade

am Lignin II weitergehende Untersuchungen unternommen werden, da es sich bei Prüfung des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes als normal verhielt. Als Lösungsmittel für das Lignin wurde ein frisch im Vakuum destilliertes Glykol verwendet. Die Viskositätsmessungen wurden in Intervallen von 10° durchgeführt, derart, daß die Messung bei 20° begonnen wurde. Nach jeder Messung wurde eine Wartezeit von 45 Minuten eingehalten, um eine genaue Temperatureinstellung zu gewährleisten. Messungen, die nach 30 Minuten durchgeführt wurden, zeigten gegenüber der nach 45 Minuten keinen Unterschied. Zur Sicherheit wurde trotzdem die längere Erhitzungszeit gewählt.

Zunächst soll die Linearitätsbeziehung zwischen $\log \frac{1}{\eta}$ und $\frac{1}{T}$ geprüft werden. Die bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Konzentrationen gemessenen Viskositätswerte sind in Tabelle V zusammengestellt. Hierin be-

Tabelle V.

t	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ in cP — $\log \frac{1}{\eta}$ η_{rel}				η in cP — $\log \frac{1}{\eta}$ η_{rel}		
20	3,42	50,6	1,704	2,32	29,43	1,469	1,42
30	3,30	31,3	1,496	2,29	19,00	1,279	1,39
40	3,19	20,2	1,306	2,17	12,80	1,107	1,36
50	3,09	13,8	1,141	2,01	9,90	0,994	1,45
60	3,00	10,0	1,000	1,92	6,70	0,825	1,32
70	2,92	7,1	0,853	1,81	5,20	0,713	1,30
80	2,83	5,6	0,749	1,81	4,20	0,623	1,35
10 Vol.-Proz. Lignin					5 Vol.-Proz. Lignin		
t	η in cP — $\log \frac{1}{\eta}$ η_{rel}				η in cP — $\log \frac{1}{\eta}$ η_{rel}		
20	24,1	1,382	1,21		22,0	1,342	1,114
30	15,8	1,199	1,15		14,3	1,155	1,046
40	10,9	1,036	1,15		10,1	1,002	1,060
50	7,9	0,896	1,14		7,11	0,852	1,033
60	5,7	0,768	1,15		5,37	0,722	1,035
70	4,5	0,654	1,13		4,17	0,620	1,050
80	3,5	0,545	1,13		3,28	0,516	1,050
2,5 Vol.-Proz. Lignin					1,25 Vol.-Proz. Lignin		

t	η in cP	$-\log \frac{1}{\eta}$
20	20,55	1,313
30	13,65	1,135
40	9,42	0,974
50	6,88	0,837
60	5,07	0,705
70	3,95	0,597
80	3,10	0,491

c_L reines Lösungsmittel

deuten t die Temperatur in Zentigraden, T die absolute Temperatur und η_{rel} die relative Viskosität. Unter c_L sind die für das reine Lösungsmittel gemessenen Werte eingetragen. Aus Fig. 6,

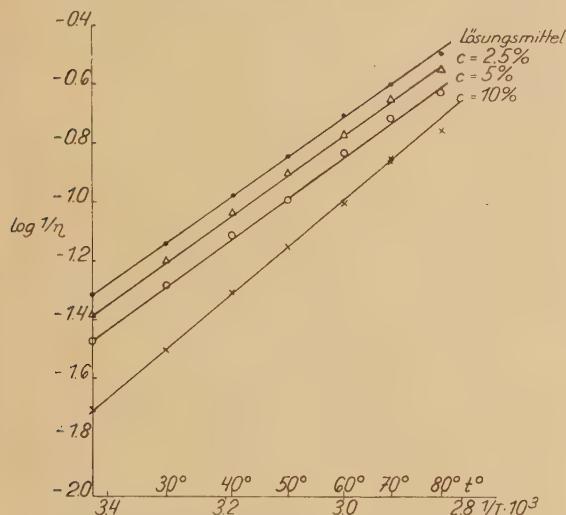


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Lignin II für verschiedene Konzentrationen.

in der die Linearitätsbeziehung geprüft wird, geht hervor, daß die verlangte gradlinige Abhängigkeit des Logarithmus der reziproken Viskosität und der reziproken absoluten Temperatur für alle Konzentrationen erfüllt ist. Über sehr große Temperaturintervalle und für große Konzentrationen wird das Temperaturgesetz wohl kaum streng gültig sein. Im vorliegenden Falle tritt jedoch auch bei der höchsten Konzentration keinerlei Abweichung vom linearen Verlauf auf. Dies bedeutet, daß bei dem Lignin keine Desassoziationsvorgänge innerhalb des untersuchten Temperaturmeßbereichs auftreten³⁷⁾.

Der Konzentrationsverlauf der Viskosität für die verschiedenen Temperaturen wird dargestellt in Fig. 7. Auf der Abszisse sind die c_v -Konzentrationen und auf der Ordinate die Viskositäten in cP aufgetragen. Wenn auch bei der niedrigsten Temperatur bei höheren Konzentrationen eine Abweichung von der Geraden zu beobachten ist, so ist doch zu erkennen, daß in allen Fällen bis zu Konzentrationen von 10 Proz. ein linearer Anstieg der Viskosität mit der Konzentration

³⁷⁾ Kürzlich sind von R. Linke [Z. angew. Chem. 54, 260 (1941)] Viskositätsmessungen an Schmierölen mitgeteilt, wobei aus dem Durchhängen der $\log \frac{1}{\eta}, \frac{1}{T}$ -Kurven in Analogie zu dem Verhalten bei Nitrobenzol und Phenol auf Assoziationsvorgänge geschlossen wird.

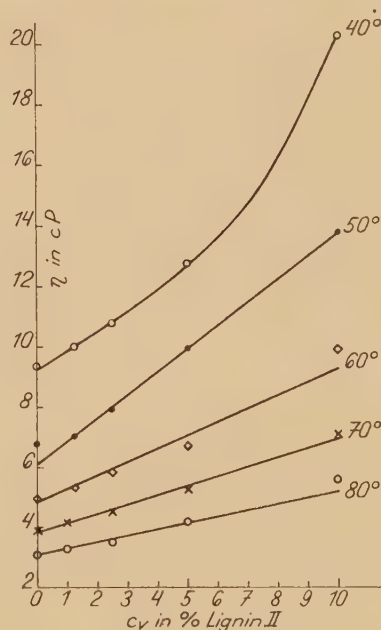


Fig. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lignin II für verschiedene Temperaturen.

vorliegt. Aus dieser Geradlinigkeit kann geschlossen werden, daß der Polymerisationsgrad des Lignins ein nicht sehr hoher sein wird. Bei den Messungen, die Scheele³⁸⁾ kürzlich an verschiedenen Kondensationsprodukten von Anilin und Formaldehyd angestellt hat, kommt dieser zu dem Ergebnis, daß ein lineares Ansteigen von η in Abhängigkeit von c_v für einen größeren Konzentrationsbereich darauf hindeutet, daß für diesen Fall mit großer Wahrscheinlichkeit Teilchen korpuskularer Gestalt vorliegen. Auch wir möchten vom Lignin annehmen, daß dieses in Lösung als Teilchen korpuskularer Gestalt vorliegt, nicht jedoch als Fadenmolekül.

Nachdem sich somit einwandfrei ergeben hat, daß das $\frac{1}{T}/\log \frac{1}{\eta}$ -Gesetz erfüllt ist, und nachdem die Abweichungen vom Einstein'schen Gesetz festgestellt worden sind, wurden aus den experimentellen Daten die Bredée'schen V_0 -Konstanten ermittelt. In der Tabelle VI sind die hierfür erforderlichen Daten zusammengestellt. In den letzten Spalten der Tabelle VI sind die V_0 -Werte sowie die $V_{0t}/V_{0t'}$ -Werte angegeben, wobei t' eine um etwa 30° höhere Temperatur als t ist.

³⁸⁾ W. Scheele, Kolloid-Z. 93, 1 (1940).

Tabelle VI.

<i>t</i>	η in cP	η_0 in cP	η_{rel}	c_v	V_0	$\frac{V_0(40^\circ)}{V_0(70^\circ)}$	$\frac{V_0(50^\circ)}{V_0(80^\circ)}$
20	50,6	20,5 ₅	2,32	10,00	5,2 ₈	1,43	1,21
30	31,3	13,6 ₅	2,29	9,92	5,2		
40	20,2 ₅	9,4 ₂	2,17	9,85	4,8		
50	13,8 ₅	6,8 ₃	2,01	9,78	4,1 ₃		
60	10,0	5,0 ₈	1,92	9,70	3,8		
70	7,1 ₃	2,9 ₅	1,81	9,63	3,3 ₆		
80	5,6 ₁	3,1	1,81	9,59	3,3 ₈		

Konzentration: 10 Vol.-Proz. Lignin

						$\frac{V_0(40^\circ)}{V_0(70^\circ)}$	$\frac{V_0(30^\circ)}{V_0(60^\circ)}$
20	29,4 ₃	20,5 ₅	1,42	5,00	3,3 ₆	1,17	1,19
30	19,0	13,6 ₅	1,39	4,96	3,1 ₅		
40	12,8	9,4 ₂	1,36	4,92	2,9 ₃		
60	6,6 ₈	5,0 ₈	1,32	4,84	2,6 ₅		
70	5,1 ₇	3,9 ₅	1,30	4,80	2,5		
80	4,2	3,1	1,35	4,76	2,4		

Konzentration: 5 Vol.-Proz. Lignin

20	24,1 ₂	20,5 ₅	1,11	2,50	3,3 ₆	1,14	1,07
30	15,8	13,6 ₅	1,15	2,48	2,4 ₂		
40	10,8 ₈	9,4 ₂	1,15	2,46	2,4 ₄		
50	7,8 ₃	6,8 ₃	1,14	2,44	2,3 ₂		
60	5,8 ₆	5,0 ₈	1,15	2,42	2,4 ₆		
70	4,5 ₁	3,9 ₅	1,13	2,40	2,1 ₆		
80	3,5 ₁	3,1	1,13	2,38	2,1 ₈		

Konzentration: 2,5 Vol.-Proz. Lignin

						$\frac{V_0(20^\circ)}{V_0(60^\circ)}$
20	22,0	20,5 ₅	1,11 ₄	1,25	3,6 ₆	1,07
30	14,3	13,6 ₅	1,04 ₆	1,24	3,3 ₈	
40	10,0 ₅	9,4 ₂	1,06	1,23	3,4 ₄	
50	7,1 ₁	6,8 ₃	1,03 ₃	1,22	3,3 ₉	
60	5,3 ₇	5,0 ₈	1,03 ₅	1,21	3,4 ₂	
70	4,1 ₇	3,9 ₅	1,05	1,20	3,4 ₉	
80	3,2 ₈	3,1	1,05	1,19	3,5 ₂	

Konzentration: 1,25 Vol.-Proz. Lignin

Es ist zunächst ersichtlich, daß die V_0 -Werte mit zunehmender Temperatur einen geringen Gang aufweisen, nämlich schwach abnehmen. Dieser Gang wird verständlich, wenn man annimmt, daß der Solvatationsgrad des Lignins bei Temperaturerhöhung sich um ein Geringes ändert.

Die Werte für V_{0t}/V_{0v} liegen in der Größenordnung von 1—1,5. Sie entsprechen damit den von Scheele³⁹⁾ und Houwink⁴⁰⁾ für ihre Harze erhaltenen Werten. Das nur wenig über 1 angebrochene V_0 -Verhältnis würde besagen, daß beim Lignin keine Gruppenbildung vorliegt, die bei höherer Temperatur aufgehoben wird. Die V_0 -Werte entsprechen gleichfalls den von Houwink

und Scheele bestimmten Werten, die zwischen 3 und 5 liegen. Diese geringen V_0 -Werte weisen darauf hin, daß das Lignin in annähernd korpuskularer Gestalt in seinen Lösungen vorliegen wird.

8. Prüfung des Lambert-Beer'schen Gesetzes. Bekanntlich gilt für die Lichtabsorption in normalen Fällen die Beziehung

$$J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot d \cdot c},$$

worin J_0 die Intensität des einfallenden, J diejenige des austretenden Lichtes ist, und d die Schichtdicke, c die Konzentration der untersuchten Lösung bedeuten. Bei konstanter Schichtdicke, wie sie in den folgenden Messungen benutzt wurde, ist

$$J = J_0 \cdot 10^{-k' \cdot c}.$$

Das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt theoretisch bei nichtmetallischen kolloiden Lösungen ebenso wie bei molekularen, vorausgesetzt, daß mit der Konzentrationsänderung keine Änderung des Dispersitätsgrades oder der Solvation einhergeht⁴¹⁾. In diesem Falle liegen selbstverständlich andere Verhältnisse vor. Aus der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes kann daher geschlossen werden, daß bei Konzentrationsänderungen eines Sols in diesem keine Änderung seines kolloiden Zustandes stattfindet. Bei lyophoben Solen ist dies nicht immer der Fall. Es kann hier mit wachsender Verdünnung der Dispersitätsgrad sich sowohl in der Weise ändern, daß Peptisation (Aufteilung von Assoziaten zu Einzelteilchen) als auch Koagulation (Zusammentritt zu größeren Partikeln) eintritt. Bei den lyophilen Kolloiden wird die Absorption in erster Linie auf charakteristische Gruppen im Molekül zurückgehen, trotzdem sind auch hier Dispersitätsänderungen von Einfluß (ähnlich wie bei Farbstoffen). Es sei noch hervorgehoben, daß die hier untersuchten Lösungen makroskopisch keinerlei Trübungen aufwiesen.

Die Absorptionsmessungen an den Ligninlösungen wurden im Zeiss'schen Stufenphotometer ausgeführt. Hierbei wird das Licht einer Lichtquelle in zwei gleichhelle Strahlen zerlegt, von denen der eine durch eine planparallele Küvette, die die Lösung enthält, und der andere durch eine gleiche Küvette, die das reine Lösungsmittel enthält, hindurchgeht. Die Intensität des Lichtes, das das reine Lösungsmittel passiert hat, kann mit Hilfe einer geeichten Einrichtung gedrosselt werden, so daß es die gleiche Intensität aufweist, die dem durch die Lösung gegangenen

³⁹⁾ W. Scheele, loc. cit.⁴⁰⁾ R. Houwink, loc. cit.⁴¹⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Licht und Farbe (Dresden und Leipzig 1925), 308ff.

entspricht. Passende Farbglasfilter sorgen für Beobachtung mit monochromatischem Licht. An einer Trommelskala kann die Schwächung des einen Lichtstrahls in Prozenten abgelesen werden, und eine beige-fügte Tabelle erlaubt leicht die Umrechnung in die zugehörigen Extinktionskoeffizienten.

Die Messung wurde begonnen mit einer Lösung, die 2,5 Proz. Lignin II enthielt. Aus dieser Lösung wurde durch Verdünnung mit Glykol eine Konzentrationsreihe hergestellt, so daß die folgende Lösung stets die Hälfte der Konzentration der vorangehenden aufwies. Auf diese Weise entsteht eine logarithmische Konzentrationsreihe der Basis 2, deren Extinktionskoeffizienten geradlinig abnehmen müssen, falls das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt ist.

Die einzelnen Lösungen wurden in einer Küvette mit der Schichtdicke 1 mm bei verschiedenen Lichtwellenlängen gemessen. Die Bezeichnung der Filter erfolgt nach ihrem Durchlaßschwerpunkt, so daß das mit S 50 bezeichnete Filter bedeutet, daß dieses Filter hauptsächlich Licht von der Wellenlänge 5000 Å durchläßt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Konz. Lignin Proz.	Durchlässigkeit Proz.	Extinktionskoeffizient	Abweichung vom L.-B.-Gesetz
Filter S 53			
2,5	2,9	1,540	+ 0,04
1,25	17,8	0,750	± 0,00
0,63	42,5	0,372	+ 0,01
0,32	66,0	0,181	+ 0,04
0,16	85,0	0,071	
Filter S 50			
2,5	0,55	2,2	+ 0,04
1,25	8,3	1,081	+ 0,04
0,63	30,2	0,520	± 0,00
0,32	55,0	0,260	+ 0,01
0,16	75,5	0,123	+ 0,02
0,08	88,5	0,054	
Filter S 47			
1,25	2,7	1,559	+ 0,11
0,63	18,2	0,740	− 0,01
0,32	42,0	0,377	+ 0,03
0,16	67,0	0,174	± 0,00
0,08	82,0	0,086	
Filter S 43			
1,25	0,4	2,45	− 0,29
0,63	7,3	1,37	+ 0,28
0,32	28,6	0,544	+ 0,04
0,16	56,5	0,248	± 0,00
0,08	75,0	0,125	

Spalte 1 der Tabelle enthält die Konzentrationen, Spalte 2 die Durchlässigkeiten in Proz., Spalte 3 die Extinktionskoeffizienten, die proportional mit der Konzentration abnehmen müssen. Die Abweichungen je zweier Extinktionskoeffizienten vom berechneten Wert sind in Spalte 4 eingetragen. Der Absorptionsverlauf für S 50 ist in Fig. 8 dargestellt. Auf der Abszisse sind die Konzentrationen und auf der Ordinate die Extinktionskoeffizienten abgetragen. Die Kurve stellt eine Gerade dar, wie sie bei Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes verlangt wird.

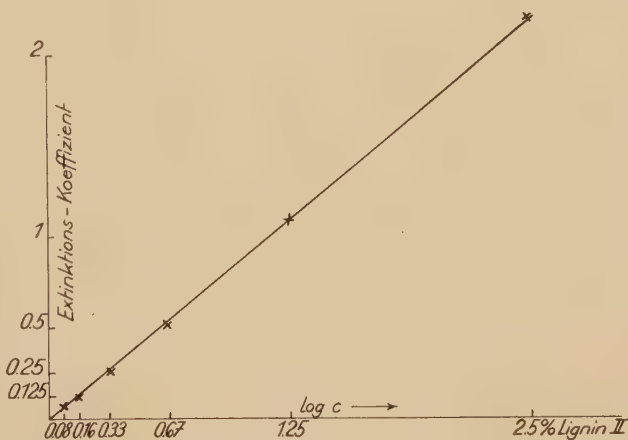


Fig. 8. Erfüllung des Lambert-Beer'schen Gesetzes durch Lösungen des Lignin II.

9. Die Kapillaraktivität des Lignins.

Entsprechend dem Gibbs'schen Prinzip können nicht nur molekulare, sondern auch kolloide Teilchen in der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas sich anreichern, falls die Oberflächenspannung des Lösungsmittels eine Änderung erleidet, die abhängig ist von der Konzentration des gelösten Kolloids. Ausgezeichnet sind hierbei solche Moleküle oder Partikeln, welche nebeneinander hydrophile und hydrophobe Atomgruppen enthalten, da sich diese gemäß ihrer Gruppen an der Grenzfläche gegen Wasser so ordnen, daß vorwiegend die hydrophilen Gruppen in das Wasser eintauchen, während die hydrophoben frei in den Gasraum ragen (Theorem von Hardy-Langmuir-Harkins). Die Anreicherung der Moleküle in der Oberfläche und die damit verknüpfte Verminderung der Oberflächenspannung bezeichnet man als Oberflächen- oder Kapillaraktivität. Typisch kapillaraktive Substanzen in wässriger Lösung sind z. B. die Seifen.

Ein verschiedentlich beobachtetes starkes Schäumen der Ligninlösungen legte es nahe, auch das Lignin auf seine Oberflächenaktivität

zu prüfen. Wenn auch aus den viskosimetrischen Ergebnissen hervorgeht, daß das Lignin in Lösung eine annähernd kugelige Gestalt besitzt, so folgt andererseits aus dem Bautyp des Lignins, daß sowohl hydrophile wie hydrophobe Gruppen im Ligninmolekül vorliegen. Die Anwesenheit solcher würde aber wie üblich eine Oberflächenaktivität zur Folge haben können.

Benutzt wurde zu den Versuchen das gereinigte Lignin II, und zwar wurde dieses sowohl in einer Lösung von Glykol als auch in einer solchen von verd. NaOH (1 Proz.) untersucht. Die Oberflächenspannungen wurden in dem von Lottermoser und Winter⁴²⁾ beschriebenen Tensiometer gemessen. Bei diesem Apparat wird zur Bestimmung der Oberflächenspannung ein Ring aus dünnem Platindraht benutzt, der mittels Torsion eines Stahldrahtes durch die Oberfläche der Flüssigkeit gerissen wird. Der Apparat wurde vor der Messung an bekannten Flüssigkeiten geeicht. Der Platindraht muß nach jeder Messung sorgfältig gereinigt und ausgeglüht werden. Die Flüssigkeitsoberfläche, in die der Platinring eintaucht, darf nicht zu klein sein, da sich bei zu großer Annäherung des Ringes an den Rand des Flüssigkeitsgefäßes Randeffekte bemerkbar machen, die die Messung beeinflussen. Es ist nötig, daß der Apparat vollständig erschütterungsfrei aufgestellt wird, da geringste Erschütterungen der Flüssigkeitsoberfläche ein vorzeitiges Abreißen des Platinringes bewirken. Die Ergebnisse beziehen sich auf eine Meßtemperatur von 20°.

Es wurde ausgegangen von einer 5proz. Lösung, deren Konzentration durch Verdünnen jeweils auf die Hälfte erniedrigt wurde. Die am Glykollignin erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VIII und Fig. 9 dargestellt. Auf der Abszisse sind hierbei die $\log c$ und auf der Ordinate die σ in dyn/cm aufgetragen. Man beobachtet eine Abnahme der Oberflächenspannung mit

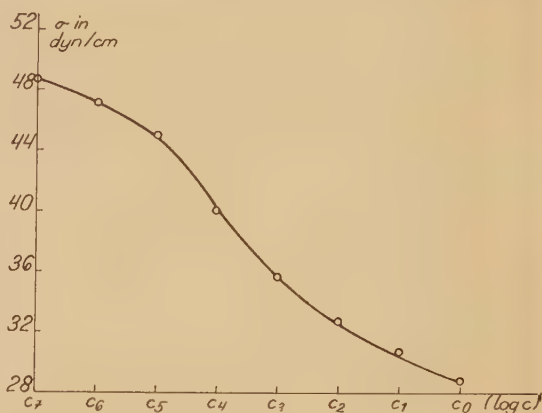


Fig. 9. Erniedrigung der Oberflächenspannung von Glykol durch Lignin II.

fortschreitender Konzentration und schließlich die Erreichung einer annähernden Konstanz für σ .

Über einen weitaus größeren Bereich, insbesondere im Gebiete kleiner Konzentrationen, sind die Messungen der Kapillaraktivität des Na-Lignins [Lignin gelöst in verd. NaOH (1 Proz.)] durchgeführt worden. Die Herstellung der Lösungen geschah hier in der Weise, daß die Verdünnungsreihe nicht mit verd. NaOH, sondern mit reinem Wasser eingestellt wurde. Dies geschah, um das Verhältnis Na-Lignin : NaOH konstant zu halten, da bei den Natriumsalzen der Fettsäuren bekannt ist, daß die Oberflächenspannungen ihrer Lösung beeinflusst werden durch Zusatz von NaOH. Eine Zusammenfassung der Meßergebnisse bringt Tabelle IX und Fig. 10. Außer den Bezeichnungen c_0, c_1, c_2 usw. sind auch die zu diesen Bezeichnungen gehörigen Konzentrationen in Prozenten in Spalte 2 der Tabelle

Tabelle IX.

Konzentration $c_n = c_0 2^{-n}$	Konzentration in Proz.	Oberflächenspanng. in dyn/cm
c_0	5	32,9
c_1	2,5	34,1
c_2	1,25	33,6
c_3	0,63	33,6
c_4	0,32	35,2
c_5	0,16	39,0
c_6	$8 \cdot 10^{-2}$	43,8
c_7	$4 \cdot 10^{-2}$	49,0
c_8	$2 \cdot 10^{-2}$	53,0
c_9	$1 \cdot 10^{-2}$	59,0
c_{10}	$5 \cdot 10^{-3}$	64,5
c_{11}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	68,9
c_{12}	$1,2 \cdot 10^{-3}$	71,0
c_{13}	$6 \cdot 10^{-4}$	72,0
c_{14}	$3 \cdot 10^{-4}$	72,3

Tabelle VIII.

Konzentration in Proz.	Konzentration ($c_n = c_0 2^{-n}$)	Oberflächenspanng. in dyn/cm
Glykol	Glykol	48,7
$0,75 \cdot 10^{-2}$	c_6	47,2
$1,5 \cdot 10^{-1}$	c_5	45,0
$3,0 \cdot 10^{-1}$	c_4	40,0
$6,3 \cdot 10^{-1}$	c_3	35,6
1,25	c_2	32,7
2,5	c_1	30,5
5,0	c_0	28,7

⁴²⁾ A. Lottermoser und H. Winter, Kolloid-Z. 60, 276 (1932).

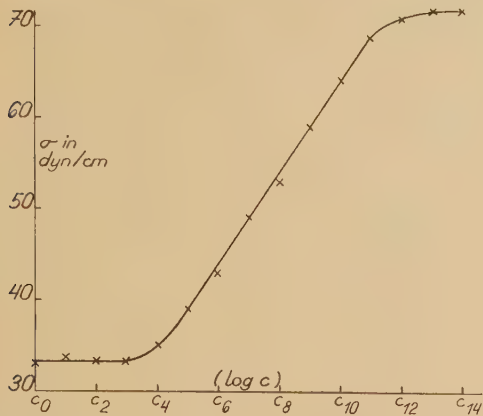


Fig. 10. Erniedrigung der Oberflächenspannung von Wasser durch Na-Lignin.

angegeben. Es ist ersichtlich, daß bereits bei sehr geringen Konzentrationen eine beträchtliche Erniedrigung der Oberflächenspannung eintritt. So ist die Oberflächenspannung des reinen Wassers bereits bei einem Zusatz von 0,3 Proz. Lignin auf die Hälfte gesunken.

Man erkennt aus Tabelle IX und Fig. 10, daß bereits bei der Konzentration c_{12} , dies entspricht einer Lignin-Konzentration von 10^{-3} Proz., eine Abnahme der Oberflächenspannung des Wassers bemerkbar wird und daß von der Konzentration $c_{11} = 2 \cdot 10^{-3}$ Proz. die Abnahme der Oberflächenspannung logarithmisch bis zum Endwert von 33 dyn/cm fortschreitet. Dieser Endwert wird bei einem Gehalt der Lösung von 0,6 Proz. Lignin erreicht. Eine weitere Vermehrung der Ligninkonzentration hat keine Erniedrigung der Oberflächenspannung mehr zur Folge, da hiermit die Sättigungskonzentration erreicht ist. Das Na-Lignin verhält sich also wie eine typisch kapillaraktive Substanz.

10. Die Zwischenflächenspannungen der Lösungen des Na-Lignins gegen Paraffinöl und Benzol. Ebenso wie die Oberflächenspannung kann auch die Zwischenflächenspannung durch gelöste Substanzen erniedrigt werden. Man spricht daher auch von zwischenflächenaktiven Substanzen. Da bei der Berührung zweier Flüssigkeiten die an ihrer Zwischenfläche befindlichen Moleküle ihre Molekularkräfte zum Teil gegenseitig absättigen können, ist die Arbeit, die zur Schaffung einer Zwischenfläche erforderlich ist, geringer als die Arbeit, die zur Schaffung der beiden Oberflächen aufzuwenden ist. Die Zwischenflächenspannung liegt daher jeweils zwischen den Oberflächenspannungswerten der beiden Flüssigkeiten. Die

Erniedrigung der Zwischenflächenspannung von Wasser z. B. gegen aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wird im wesentlichen durch dieselben Vorgänge bestimmt, die auch die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers bedingen. Es handelt sich also auch hier um orientierte Adsorption.

Zur Messung der Zwischenflächenspannung können dieselben Methoden benutzt werden, wie sie zur Messung der Oberflächenspannung dienen. Es ist nur darauf zu achten, daß die beiden Flüssigkeiten sich miteinander im Gleichgewicht befinden, was durch entsprechende Wartezeiten erreicht wird, die man zuvor experimentell ermittelt. Die Messung wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie die der Oberflächenspannungen der Ligninlösungen. Der Platinring wird in die untere Flüssigkeit (Lösung des Na-Lignins) eingetaucht und durch die Kraft des tordierten Stahldrahtes durch die Grenzfläche bewegt. Die Konzentrationen der Na-Lignin-Lösungen waren die gleichen, wie sie bei der Messung der Oberflächenspannung verwendet wurden. Die gemessenen Werte für die Zwischenflächenspannung Na-Lignin-Lösung/Paraffinöl sind in Tabelle X zusammengestellt. In Spalte 1 sind die Konzentrationen der Lösungen an Lignin angegeben. Die Bezeichnungen entsprechen denen der Tabelle IX.

Tabelle X.

Konzentration $c_n = c_0 2^{-n} (c_0 = 50/0)$	Skalenteile	% des Wertes $H_2O/Paraffinöl$
c_0	—	—
c_1	15	3,4
c_2	45	10,0
c_3	75	17,0
c_4	135	30,5
c_5	185	42,0
c_6	205	46,5
c_7	230	51,2
c_8	247	57,0
c_9	270	61,4
c_{10}	290	66,0
c_{11}	315	71,5
c_{12}	330	75,0
c_{13}	360	81,5
c_{14}	425	96,5
$H_2O/Paraffinöl$	440	100,0

Spalte 2 enthält die abgelesenen Werte in Skalenteilen des Apparates. Die Werte der Skalenteile sind der Zwischenflächenspannung proportional, und zwar sind nach Eichung 10 Skalenteile = 1 dyn/cm. In der letzten Spalte sind die Werte in Prozent eingetragen, und zwar ist die Spannung Wasser/Paraffinöl = 100 Proz. gesetzt. Die Angabe der Prozentwerte der Zwischenflächenspannung wurde gewählt, um einen Ver-

gleich der Messung an den Systemen Na-Lignin/Paraffinöl und Na-Lignin/Benzol vornehmen zu können. In gleicher Weise sind daher in Tabelle XI die Werte für die Zwischenflächenspannung für das System Na-Lignin/Benzol eingetragen.

Tabelle XI.

Konzentration $c_n = c_0 2^{-n} (c_0 = 5\%)$	Skalen- teile	% des Wertes $H_2O/Benzol$
c_0	10	3
c_1	25	8
c_2	35	11
c_3	60	19
c_4	90	28,5
c_5	125	40
c_6	145	46
c_7	150	47,5
c_8	155	49
c_9	160	51
c_{10}	180	57
c_{11}	195	62
c_{12}	220	70
c_{13}	255	81
c_{14}	305	97
$H_2O/Benzol$	316	100

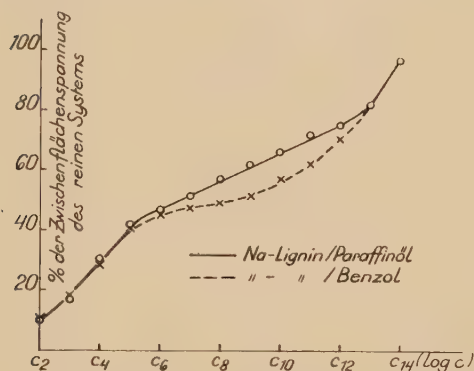


Fig. 11. Prozentuale Erniedrigung der Zwischenflächenspannung von Paraffinöl/Wasser und Benzol/Wasser durch Na-Lignin.

Fig. 11 bringt einen graphischen Verlauf der in den Tabellen X und XI eingetragenen Werte. Auf der Abszisse sind wieder die Konzentrationen der Lösungen an Na-Lignin in logarithmischem Maßstab und auf der Ordinate die Werte der Zwischenflächenspannungen in Prozenten aufgetragen (Zwischenflächenspannung des reinen Systems = 100 Proz. gesetzt). Man erkennt, daß bei kleinen Konzentrationen eine starke Abnahme der Spannungswerte eintritt, und zwar für das System Na-Lignin/Paraffinöl ebenso wie für Na-Lignin/Benzol. Dann nimmt die Zwischenflächenspannung für das System Na-Lignin/Paraffinöl logarithmisch mit der Konzentration ab, bis etwa $c_5 = 0,1$ Proz. Lignin. Von dort nehmen die

Werte zunächst stärker ab, um schließlich dem Wert 0 zuzustreben. Beim Benzol erhält man eine schnellere Abnahme der Spannungswerte und erst bei höheren Konzentrationen fallen beide Kurven zusammen. Der verschiedene Gang der Kurven hat offenbar seine Ursache in der unterschiedlichen chemischen Struktur der beiden Kohlenwasserstoffe. Die stärkere Zwischenflächenaktivität des Na-Lignins gegen Benzol könnte möglicherweise mit dem Aufbau des Lignins aus Grundkörpern aromatischer Natur in Verbindung gebracht werden.

11. Schaumvermögen und Schaumstabilität wässriger Lösungen von Na-Lignin. Die ausgeprägte Kapillaraktivität wässriger Lösungen von Na-Lignin äußert sich u. a. auch in einem starken Schaumvermögen, das die Lösungen besitzen. Es ist zwar bekannt, daß Oberflächenspannung und Schaumvermögen nicht immer symmetrisch zueinander verlaufen brauchen⁴³⁾, im vorliegenden Falle trifft diese Symbasie jedoch zu.

Das Schaumvermögen wurde nach der von Ostwald und Siehr⁴⁴⁾ angegebenen Methode zur Bestimmung der „dynamischen Schaumfähigkeit“ gemessen. Hierzu wird ein in Kubikzentimeter geeichtes Rohr benutzt, in das von unten her vermittels einer Fritte oder besser vermittels einzelner Düsen Luft bei konstantem Druck und konstanter Strömungsgeschwindigkeit eingeblasen wird. Man ermittelt die Schaumbildungsgeschwindigkeit und gelangt bei nicht zu stark schäumenden Lösungen zu dem dynamischen Schaumgleichgewicht, bei dem das in der Zeiteinheit entstehende Schaumvolumen gleich dem in der Zeiteinheit zerfallenden ist. Im vorliegenden Falle wird dieses Gleichgewicht nicht erreicht, da die Lösungen des Na-Lignin ein viel zu starkes Schaumvermögen besitzen. Man erhält daher mit der Zeit linear ansteigende Kurven, ohne daß eine Änderung des Steigungsmaßes beobachtet wird.

Zu den Messungen wurden jeweils 20 ccm Lösung benutzt. Als Gaszerteiler diente eine Jenaer Fritte G. 4. Der Druck betrug 5 cm Hg. Die Ergebnisse sind in Tabelle XII enthalten. Bei graphischer Darstellung resultieren Geraden, deren Neigungswinkel mit abnehmender Lignin-Konzentration sich um ein geringes vermindert. Die ersten Werte der abgelesenen Schaumvolumina sind noch mit geringen Fehlern be-

⁴³⁾ E. Sauer und W. Aldinger, Kolloid-Z. 88, 329 (1939).

⁴⁴⁾ W. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. 76, 33 (1936).

haftet (Ausbildung eines noch nicht genügend scharfen Schaum-, „Meniskus“), so daß die Unterschiede zwischen den verschieden konzentrierten Lösungen erst nach längeren Beobachtungszeiten eindeutiger werden.

Tabelle XII.

Gesamtschaum- volumen in ccm	Zeit in Minuten		
	1 0/0	0,5 0/0	0,125 0/0
10	0,75	—	—
20	1,75	2,17	2,16
30	2,58	3,28	3,33
40	3,42	4,33	4,33
50	4,25	5,42	5,33
60	5,08	6,67	6,33
70	6,05	7,83	7,60
80	7,00	9,00	9,42
90	7,90	10,08	11,00
100	8,87	11,35	12,33
110	9,84	12,50	13,64
120	10,92	13,88	14,90
130	12,08	15,25	16,25
140	13,25	16,67	17,60

Die Schaumstabilität wurde in einem Stiepel-Kolben⁴⁵⁾ in üblicher Weise gemessen. Verwandt wurde eine 1proz. Lösung von Lignin in NaOH (1 Proz.). In der Tabelle XIII sind die ($v_A - v_t$)-Werte für die einzelnen Zerfallszeiten des Schaumes angegeben [v_A = Anfangsvolumen der Lösung (100 ccm), v_t = Volumen der Lösung nach der Zeit t].

Tabelle XIII.

$v_A - v_t$	t in Min.	$v_A - v_t$	t in Min.
20	0,75	4,0	3,45
15	1,00	3,0	4,40
10	1,50	2,5	5,10
5	2,85	2,0	6,20
		1,5	7,85
		1,0	10,75

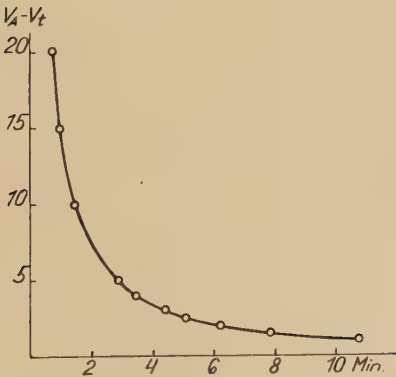


Fig. 12. Schaumstabilität einer 1proz. Lösung von Na-Lignin.

Bei graphischer Darstellung von $v_A - v_t$ gegen t erhält man als Schaumstabilitätskurve eine Hyperbel (Fig. 12), wie die graphische Prüfung in Fig. 12a zeigt.

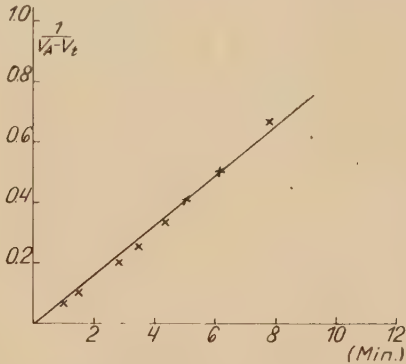


Fig. 12a. Graphische Prüfung der Hyperbelbeziehung.

12. Löslichkeit in binären Flüssigkeitsgemischen. Es ist eine oft beobachtete und dem Lackchemiker besonders geläufige Erscheinung, daß bestimmte hochmolekulare Stoffe, insonderheit Zellulosederivate, sich besonders gut in Gemischen zweier Flüssigkeiten lösen, in deren Einzelkomponenten sie sich als unlöslich erweisen. Als klassisches Beispiel kann hierfür gelten die Löslichkeit von Nitrozellulose in Äther/Alkohol. Auch Alkohol/Wasser-Gemische besitzen bekanntlich bei mittleren Mischungsverhältnissen bevorzugte Lösungseigenschaften.

Analoge Verhältnisse treffen wir auch an bei Lignin, und zwar sowohl in Gemischen von Äthanol/Wasser als Äthanol/Benzol. Während sich das Lignin weder in reinem Wasser noch in reinem Äthanol löst, wurde festgestellt, daß eine Mischung von Äthanol/Wasser dieses zu lösen vermag. Um die Verhältnisse für eine optimale Löslichkeit des Lignins genauer zu studieren, wurde eine Reihe von Mischungsverhältnissen von Äthanol/Wasser hergestellt und zu je 10 ccm dieser Mischungen 0,1 g Lignin gegeben. Die Mischungen wurden sodann in einem Wasserbad auf 50° erwärmt und gut durchgeschüttelt. Bei einem Mischungsverhältnis von 80 Proz. Alkohol (96proz.) und 20 Proz. Wasser war eine vollständige Lösung des Lignins eingetreten. Zur Bestimmung der Löslichkeitskurve für die anderen Mischungsverhältnisse wurden Messungen der Lichtabsorption dieser Lösungen vorgenommen. Wie ermittelt wurde, besitzt das Lambert-Beer'sche Gesetz Gültigkeit für die Lösungen des Lignins. Allerdings muß für jede Lösung eine besondere Eichung vorgenommen werden, wenn

⁴⁵⁾ C. Stiepel, Seifensieder-Ztg. 41, 347 (1913).

man die absoluten Löslichkeitswerte feststellen will. Im vorliegenden Falle genügt jedoch die Angabe der relativen Löslichkeit im Verhältnis zur vollständigen Lösung bei 80 Proz. Alkoholgehalt. Die aus den Lichtabsorptionsmessungen berechneten Extinktionskoeffizienten können daher als Maß für die in Lösung gegangene Menge Lignin dienen. Die Mischungen, die keine vollständige Lösung zeigten, waren getrübt und wurden vor der Absorptionsmessung zentrifugiert. Lösungen in Äthanol/Wasser-Gemischen mit größerem und geringerem Alkoholgehalt als 80 Proz. erfuhren unter dem Einfluß des Lichtdurchganges eine leichte Trübung. Es wurde deshalb bei jeder Messung der erste abgelesene Wert verwendet.

Ersetzt man das Wasser durch eine nichtpolare Flüssigkeit wie Benzol, so bleibt der prinzipielle Verlauf der Löslichkeitskurve erhalten. Auch hierin findet maximale Löslichkeit in einem mittleren Mischungsverhältnis statt. Die Ergebnisse beider Meßreihen sind in Tabelle XIV und in Fig. 13 und 14 wiedergegeben. Die Absorptionsmessungen wurden im Zeiss'schen Stufenphotometer (Filter S 50) vorgenommen.

Tabelle XIV.

Alkohol/Benzol		Alkohol/Wasser	
Vol.-Proz. Alkohol	Extinktionskoeffizient	Vol.-Proz. Alkohol	Extinktionskoeffizient
100	0,42	96	0,60
90	0,68	86	0,96
80	0,815	77	1,07
70	0,94	67	1,00
60	1,08	58	0,92
50	0,97	48	0,52
40	0,90		
30	(0,84)		
20	0,495		
10	0,31		

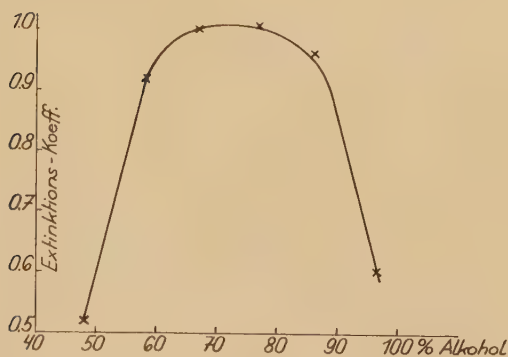


Fig. 13. Löslichkeit von Lignin in Äthanol/Wasser-Gemischen.

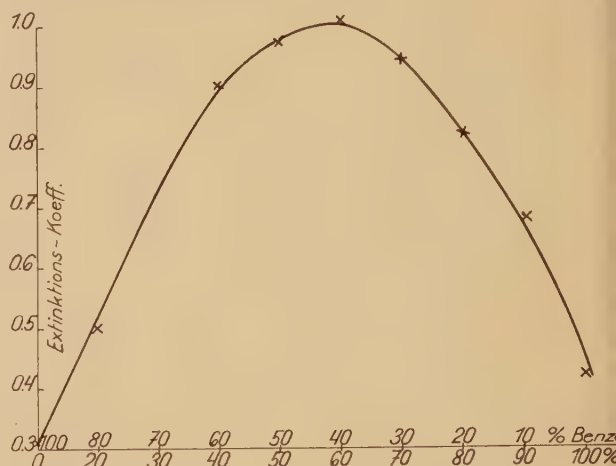


Fig. 14. Löslichkeit von Lignin in Äthanol/Benzol-Gemischen.

13. Oberflächenschutzfilme aus Lignin. Lösungen des Lignins in Äthanol/Benzol-Gemischen, die auf Glasplatten dünn ausgegossen wurden, hinterließen nach Verdampfen des Lösungsmittels einen fest auf der Unterlage sitzenden Film. Der Film ist von hohem Glanz, klar durchsichtig und sehr hart. Zusätze von Glycerin und anderen Weichmachern verringern die Sprödigkeit. Auch auf polierten und verchromten Metallplatten haften die Ligninfilme äußerst fest. Die so hergestellten „Lignin-Lacke“ könnten, insbesondere bei Verwendung anderer Lösungsmittel, von technischen Gesichtspunkten des Oberflächenschutzes aus von Interesse sein.

14. Behandlung des Lignins mit Phenol und anderen Kondensationspartnern. Verschiedene Eigenschaften des Lignins lassen eine gewisse Parallele zu den natürlichen und künstlichen Harzen erkennen. Erhitzt man von anhaftendem Lösungsmittel völlig befreites, gepulvertes Lignin auf höhere Temperaturen, so ist allerdings weder eine Sinterung noch ein Weichwerden oder Schmelzen zu beobachten. Bei Temperaturen über 250° beginnt das Lignin sich plötzlich aufzublähen und unter Abgabe von gasförmigen Produkten zu zersetzen. Der verkohlte Rückstand ist unlöslich in organischen Lösungsmittel-Gemischen oder anorganischen Lösungsmitteln, in denen sich Lignin sonst löst.

Um zu prüfen, ob es möglich ist, das Lignin mit organischen Reagenzien zur Kondensation zu bringen, wurde es mit Formaldehyd, Hexamethylentetramin und Phenol bei höheren Temperaturen einige Stunden behandelt und die resultierenden Produkte untersucht. Das nach

Behandlung mit Formalin und Hexamethylen-tetramin erhaltene Produkt unterschied sich von dem vor der Behandlung mit diesen Reagenzien vorhandenen Lignin nicht. Beim Erhitzen mit Phenol konnte ein deutlich thermoplastisches Produkt erhalten werden, das stark nach Phenol roch. Je nach dem Verhältnis Phenol: Lignin wurden Substanzen erhalten, deren Erweichungspunkt etwa bei 100° lag oder die bei Zimmertemperatur zähflüssig waren, wie hochviskoses Schmieröl. Eine Mischung von 20 g Phenol und 50 g Lignin, die bis zur Homogenität auf dem Wasserbad erhitzt wurde, lieferte ein Produkt, das bei etwa 80° zu erweichen begann und bei Zimmertemperatur vollständig fest war. Geringere Mengen Phenol im Verhältnis zum Lignin setzten den Erweichungspunkt herauf. Diese Produkte lassen sich in der Wärme zu Formkörpern verpressen, und behalten diese Form beim Abkühlen auf Zimmertemperatur bei. Der Geruch dieser Produkte nach Phenol läßt darauf schließen, daß das Phenol nicht, oder nur zu einem geringen Teil, chemisch an das Lignin gebunden ist. Es scheint sich eher um Lösungen mit hoher Viskosität zu handeln, deren Viskosität beim Erwärmen schnell abnimmt. Die Viskositäten der Lösungen solcher Produkte stimmen mit denen des reinen Lignins im wesentlichen überein, so daß eine Kondensation in Verbindung mit einer Molekülvergrößerung nicht eingetreten zu sein scheint. Im letzteren Falle müßte ein stärkeres Ansteigen der Viskosität der Lösungen mit der Konzentration beobachtet werden. Allerdings sei erwähnt, daß auch Kondensationsprodukte zwischen Phenol und Lignin bzw. zwischen aliphatischen Alkoholen und Lignin sich bilden können, wie dies z. B. Jonas⁴⁶⁾ annimmt. Freudenberg⁴⁷⁾ gibt an, daß die „Phenollignine“ eine uneinheitliche Zusammensetzung haben. Es handelt sich bei diesen Verbindungen möglicherweise um sogenannte „Ligninazetale“. Küster und Schoder⁴⁸⁾ haben Lignin mit β -Naphthol zusammengeschmolzen und dabei ein harzähnliches Produkt erhalten, das sie als „Merolignin“ bezeichnen.

15. Behandlung mit Azetyl- und Stearylchlorid. Rassow und Lüde⁴⁹⁾ haben die Lignylierung von Lignin beschrieben. Wir haben, um ein „Ligninderivat“ mit noch länge-

rem aliphatischen Rest zu erhalten, dieses auch mit Stearylchlorid behandelt.

a) Azetylignin. 5 g Lignin wurden mit 5 g Essigsäure-Anhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumazetat zusammen in einem kleinen Rundkolben mit Rückflußkühler im Glyzerinbad eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erstarren des Reaktionsproduktes wurde dieses in Eisessig gelöst. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei das Azetylignin in gelben Flocken ausfiel. Die Flocken wurden abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

b) Stearylignin. 2 g Lignin wurden mit 5 g Stearylchlorid in 10 ccm Eisessig gelöst und in kleinen Portionen mit 3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Darauf wurde die Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis keine HCl-Entwicklung mehr auftrat. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wurde mit Eisessig verdünnt und in 1proz. Natronlauge gegossen. Es schied sich ein schwarzbraunes Öl ab, das im Laufe der Zeit erstarrte. Das erstarrte Öl wurde mehrmals mit 1proz. Natronlauge zur Entfernung gebildeter Stearinsäure ausgekocht und getrocknet.

Die unterschiedlichen Löslichkeitsverhältnisse der gewonnenen Produkte werden durch einige in der Tabelle XV angegebene Lösungsmittel angezeigt. Die Einführung der neuen Gruppen führt zu einer wesentlichen Veränderung der Löslichkeit der erhaltenen Produkte. So lösen sich die Derivate des Lignins nunmehr gut in organischen Lösungsmitteln, in denen sich das Ausgangslignin nicht löst; nicht aber in Natronlauge.

Tabelle XV. Löslichkeit von Lignin, Azetylignin und Stearylignin in verschiedenen Lösungsmitteln

	Lignin	Azetylignin	Stearylignin
Benzol	—	+	+
Athanol	—	—	—
Eisessig	+	+	+
Schwefelkohlenstoff	—	—	—
Azeton	—	+	+
Tetrachlorkohlenstoff	—	wenig	—
NaOH 1proz.	+	—	—
Ammoniak konz.	+	—	—

+ = löslich; — = unlöslich

Es war fernerhin von Interesse, den Konzentrationsverlauf der Viskosität der Lösungen von „Azetyl“- und „Stearyl-Lignin“ zu studieren, da es möglich ist, hieraus eine unterschiedliche

⁴⁶⁾ K. G. Jonas, Z. angew. Chem. 34, 289 (1921).

⁴⁷⁾ K. Freudenberg, Tannin, Zellulose, Lignin (Berlin 1933).

⁴⁸⁾ W. Küster und F. Schoder, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 170, 44 (1927).

⁴⁹⁾ W. Lüde, Diss. (Leipzig 1931).

Wirkung beider Säurereste zu erkennen. Zu den Untersuchungen wurden Lösungen der Produkte in Benzol benutzt. Die Messungen wurden im Tsuda-Viskosimeter bei verschiedenen Drucken durchgeführt ($R = 0,4$ mm, $L = 27,5$ cm). Die Temperatur betrug 20° . In der Tabelle XVI sind die der Viskosität proportionalen $P \cdot t$ -Werte für die verschiedenen Lösungen zusammengefaßt. P bedeutet Druck in cm Wassersäule, $c_1, c_2 \dots$ Konzentration der Lösung. Die Zeit t bezieht sich auf ein Durchflußvolumen von $0,4$ ccm.

Tabelle XVI.

Stearyllignin									
P	c_1 $P \cdot t$	P	c_2 $P \cdot t$	P	c_3 $P \cdot t$	P	c_4 $P \cdot t$	P	c_5 $P \cdot t$
40	2100	30	255	15	127,5	10	94	8	80
35	2100	20	254	10	128	5	94	4	79
30	2120	10	258	5	125				
25	2125								
20	2120								
15	2120								
10	2130								
6	2100								

Mittel 2115 256 127 94 80
 $c_1 = 2000$ g/Ltr.; $c_2 = 1000$ g/Ltr.; $c_3 = 500$ g/Ltr.;
 $c_4 = 250$ g/Ltr.; $c_5 = 125$ g/Ltr.

Azetyllignin						Reines Benzol	
P	c_1 $P \cdot t$	P	c_2 $P \cdot t$	P	c_3 $P \cdot t$	P	$P \cdot t$
20	420	10	126	10	90	10	79
10	416	5	125	5	90	8	79
5	418						
	418		126		90		79

$c_1 = 1660$ g/Ltr.; $c_2 = 830$ g/Ltr.; $c_3 = 415$ g/Ltr.

Die Tabelle zeigt, daß selbst bei den angewandten hohen Konzentrationen in allen Fällen die $P \cdot t$ -Werte eine gute Konstanz besitzen. Es treten somit keine Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz auf. Der Konzentrationsverlauf der Viskosität beider Produkte unterscheidet sich, wie zu erwarten, erheblich (siehe Fig. 15). In dieser Figur sind auf der Ordinate $P \cdot t$ und auf der Abszisse c in g/Liter aufgetragen. Man erkennt, daß das Stearyllignin eine erheblich steilere Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität besitzt als Azetyllignin. Dieser stärkere Anstieg bei höheren Konzentrationen hat seinen Grund in der stärkeren Solvatisierbarkeit des Stearinsäurerestes in Benzol verglichen mit dem des Essigsäurerestes.

Nachtrag: Nach Abschluß vorliegender Arbeit erschien eine Abhandlung von Junker⁶⁰⁾, die ein ähnliches Problem behandelt und betitelt

⁶⁰⁾ E. Junker, Kolloid-Z. 95, 213 (1941).



Fig. 15. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Stearyl- und Azetyl-Lignin.

ist: „Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Beitrag zur Dispersitätschemie des Lignins.“ Die Untersuchungen beziehen sich jedoch auf Dioxanlignin, das nach Fällung mit Wasser während 5 Stunden einer Hitzebehandlung mit 4proz. Schwefelsäure unterzogen wird, „wobei das aufgeschlämmte Pulver bei $90-100^\circ$ C zu einer zäh-schmierigen Masse zusammenbackt“. Unseres Erachtens stellt eine derartige Behandlung einen relativ groben Eingriff insbesondere für das Kolloidverhalten des Lignins dar. Im wesentlichen befassen sich die Untersuchungen mit potentiometrischen und konduktometrischen Titrations des Dioxanlignins, sowie mit der Ermittlung der Sauerstoffaufnahme des Lignins und der Elektrolytkoagulation seiner Sole. Junker stellt sich für seine Untersuchungen eine „Stammlösung“ her durch Auflösen von 5 g Lignin in 300 ccm $0,1$ n HCl und anschließende Dialyse der Suspension gegen dest. Wasser. Wir möchten hervorheben, daß wir für unsere Messungen stets frisch bereitete Lösungen benutzt haben, um Alterungsvorgänge, die zu einer Änderung der kolloidchemischen Eigenschaften des Lignins führen können, von vornherein auszuschalten. Im einzelnen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

C. Zusammenfassung.

Es wird der Aufschluß verholzter Gewebe mittels Glykol und Glycerin studiert. Das hier-

bei gewonnene Lignin wird in kolloidchemischer Hinsicht näher untersucht.

1. Als Ausgangsprodukte werden verwandt Weizenstroh, Kiefernholzsägespäne und Holzschliff von Fichtenholz. Die Aufschlußtemperatur wird zu 150 bis 160° festgestellt. Die Aufschlußzeit beträgt bei einem Druck von 4—5 atü 30 Minuten. Das Lignin geht hierbei in Lösung, die verbleibenden Zellulosen erweisen sich bei Prüfung mit Phlorogluzin-Salzsäure als ligninfrei. Es wurde als vorteilhaft gefunden, der Aufschlußlösung geringe Mengen Salzsäure oder Ameisensäure zuzusetzen (etwa 0,5 ccm auf 500 ccm Glyzerin).

2. Es ist möglich, mit einem Glykoleintrag, z. B. bei Stroh bei dem gegebenen gleichen Ansatzverhältnis, mehrere Aufschlüsse hintereinander auszuführen. Die Viskosität der Glykol-ligninlösungen nimmt hierbei nach jedem Aufschluß um den gleichen Betrag zu.

3. Aufschlüsse in Glykol-Wasser-Gemischen sind durchführbar bis zu einem Wassergehalt des Glykols von 50 Proz. Die nach verschiedenen Aufschlußmethoden erhaltenen Zellulosen werden auf ihren Gehalt an α -Zellulose, Pentosan und Lignin untersucht. Das Lignin wird sowohl in unveränderter Form (Lignin I) als auch nach Reinigung durch Umfällung (Lignin II) zu den anschließenden Messungen benutzt.

4. Die Lösungen des Glykol-lignins I zeigen Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz (Strukturviskosität). Die Abweichungen von der linearen Proportionalität zwischen P und $\frac{1}{t}$ sind um so ausgesprochener, je konzentrierter die Lösung ist. Zum Unterschied gegenüber Suspensionen münden die Kurven mit wohldefinierter Neigung in den Nullpunkt ein. Bei Lösungen des Lignins II wird eine Konstanz der $P \cdot t$ -Werte bis zur höchsten gemessenen Konzentration beobachtet. Die Druckabhängigkeit gehorcht sehr gut der Gleichung von Ostwald-de Waele.

5. Um einen Einblick in den morphologischen Bau des Lignins zu erhalten, wird die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität ermittelt. Die Abweichungen vom Einstein'schen Gesetz werden durch Bestimmung der Bredée'schen V_0 -Konstanten festgelegt. Sie liegen zwischen 3 und 5 und entsprechen den von Houwink und Scheele für Harze angegebenen Werten. Die geringen V_0 -Werte geben einen Hinweis, daß das Lignin in Lösung nicht in fibrillärer, sondern in annähernd kugelig Gestalt vorliegt.

6. Die Linearitätsbeziehung zwischen $\log \frac{1}{\eta}, \frac{1}{T}$

wird geprüft (Sheppard'sches Gesetz) und bestätigt. Die Werte für die Quotienten $V_0(20^\circ)/V_0(60^\circ)$ liegen zwischen 1—1,5, was bedeutet, daß bei 20° keine Gruppenbildungen mit pseudokugelig Gestalt aus stäbchenförmigen Grundgebilden vorliegen.

7. Die Lösungen des Lignins gehorchen dem Lambert-Beer'schen Gesetz.

8. Lignin II, gelöst in Glykol und verdünnter NaOH (1 Proz.), verhält sich wie eine typisch kapillaraktive Substanz. Die Oberflächenspannungen dieser Lösungen werden mit dem Tensiometer gemessen.

9. Die Zwischenflächenspannungen wässriger Lösungen von Na-Lignin gegen Paraffinöl und Benzol werden ermittelt. Die prozentuale Abnahme des Spannungswertes mit der Konzentration gegen Benzol ist im Gebiete kleiner Konzentrationen größer als gegen Paraffinöl. Die stärkere Zwischenflächenaktivität des Na-Lignins gegen Benzol steht im Einklang mit dem Aufbau des Lignins aus Grundkörpern aromatischer Natur.

10. Es werden Messungen des Schaumvermögens sowie der Schaumstabilität wässriger Lösungen von Na-Lignin durchgeführt.

11. Die Löslichkeit des Lignins in Äthanol/Wasser- und Äthanol/Benzol-Gemischen wird untersucht. Es wird festgestellt, daß Gemische mittlerer Konzentration bevorzugte Lösungseigenschaften auf Lignin besitzen, während dieses in den reinen Komponenten unlöslich ist. Nach Verdampfen des Alkohol/Benzol-Lösungsmittelgemisches resultieren fest auf Glas und metallischen Unterlagen haftende geschlossene Schichten.

12. Beim Zusammengeben von Phenol und Lignin werden je nach dem Mischungsverhältnis Produkte erhalten, die sich in der Wärme zu Formkörpern verpressen lassen, die die ihnen gegebene Form nach Abkühlung beibehalten.

13. Es werden „Azetyl-“ und „Stearylignin“ hergestellt. Die Viskositäten ihrer benzolischen Lösungen werden gemessen. Die $P \cdot t$ -Werte stellen für alle Konzentrationen Konstanten dar. Stearylignin besitzt eine erheblich steilere Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität als Azetylignin.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau durchgeführt. Wir danken dem Reichsamt sehr für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten.

Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Apparaten.

Schichtweise Diffusion und Sedimentation von Jodgelatine-Gel.

Von J. Buchholz (Budapest, Ungarn).*) (Eingegangen am 6. Juni 1941)

Tropft man in verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Gelatinelösung Lugollösung, so entsteht ein muzinartiges, schwarzbraunes, fadenziehendes Koazervat, das zu Boden sinkt. Dazwischen beobachtet man, besonders bei bestimmter Temperatur und Konzentration der Gelatinelösung, die Ausbildung der verschiedenartigsten Gebilde, die dadurch besonders vielseitig sein können, da außer dem Jodgelatine-Koazervat an den Randpartien des Tropfens sich auch kolloid gelöste Jodgelatine bildet, die die Konturen des sinkenden Koazervats schleierartig umhüllt. Ist die Gelatinelösung konzentrierter, so zerteilt sich der Tropfen und sendet mehrere Ausläufer aus (wie eine Amöbe ihre Pseudopodien). Dieser Vorgang steht in enger Beziehung zu den symmetrischen Koagulationsformen von Hatschek¹⁾, wie überhaupt diese Erscheinung eine Umkehrung der Hatschek'schen Koagulationsversuche darstellt. Läßt man mehrere Tropfen der Lugollösung in die Gelatinelösung einfallen, so breitet sich am Boden des Gefäßes eine Jodgelatine-Koazervatschicht aus und in der Lösung ist kolloide Jodgelatine verteilt. Nun kann man noch weitere interessante Beobachtungen an diesen Vorgängen machen, die den Gegenstand dieser kurzen Mitteilung bilden.

Zuerst beobachtet man, daß aus der Koazervatschicht kolloid gelöste Jodgelatine mit braun rötlicher Farbe herausdiffundiert. Die Grenze dieser Schicht ist verwaschen, wie dies bei gewöhnlicher Diffusion der Fall ist. Aus dieser allmählich in die Gelatinelösung einwandernden Schicht erhebt sich jedoch bald eine andere, anders beschaffene. Aus der Oberfläche des Jodgelatinekoazervats wachsen moosartige Gebilde heraus, welche sich immer höher erheben und wie wachsendes Gras aussehen, also eine nicht zusammenhängende Schicht bilden. Ihre Farbe ist nicht mehr rötlich und durchsichtig wie die erste Diffusionsschicht, sondern braun und undurchsichtig. Ist die Gelatinelösung wärmer, etwa 30–40° C, dann erhebt sich diese sekundär entstehende, grobteilige Jodgelatine als eine zusammenhängende undurchsichtige Trübung, die jedoch ebenso wie die grasartig wachsende Form nur an denjenigen Stellen auftritt, wo für sie der Platz durch die vorandiffundierende Jod-

gelatine sozusagen vorbereitet ist. Dieser Vorgang zeigt, daß das Phänomen mit dem Leduc'schen künstlichen Tangwachstum²⁾ äußerlich verwandt ist, im wesentlichen aber in der Bildung einer Jodgelatineverbindung besteht. Die Grashalme wachsen bis zu einer gewissen Höhe, dann werden sie dünner und spärlicher. Die sie bildende Schicht wird durchsichtiger, das heißt die grobdisperse Jodgelatine geht in feiner disperse über. Die Schicht wird heller, jedoch nicht ganz durchsichtig. So bilden sich über dem unteren schwarzbraunen Jodgelatinekoazervat in einigen Stunden zwei Schichten aus: eine undurchsichtige braune (grobdisperse) Schicht und eine lackartige durchsichtige rötlichbraune (feindisperse). Langsam spielen sich weitere Vorgänge ab, deren Beobachtung weniger genau ist, da der Ablauf des ganzen Prozesses mehr als eine Woche in Anspruch nimmt. Die weiteren Schichten bilden sich wahrscheinlich nach demselben Mechanismus aus. Nach etwa 8–10 Tagen sind etwa 4–5 Schichten entstanden, wobei die oberen Schichten immer heller und durchsichtiger sind als die unteren. Das Phänomen zeigt sich in einem breiten Konzentrationsintervall. Am günstigsten sind folgende Versuchsbedingungen: 100 g $\frac{3}{4}$ –1proz. Gelatinelösung werden etwa durch 12 Tropfen konzentrierte Salzsäure angesäuert. Wie die Beobachtung des Versuchs zeigt, finden nicht nur zwischen zwei Nachbarschichten, sondern auch innerhalb einer Schicht fortwährende Änderungen statt. Schneller gelangen wir zum Ziele, wenn wir diese fortwährende Umwandlung ausschalten und den umgekehrten Vorgang beobachten, d. h. die schichtweise Sedimentation.

Wir schütten in mehrere Proberöhrchen je 15 ccm $\frac{3}{4}$ –1proz. Gelatinelösung, erwärmen sie im Wasserbad auf 40–50° C, nehmen sie heraus und geben in jede Röhre 3 Tropfen konz. Salzsäure und anschließend 3–4 Tropfen Lugollösung. Auf die Mengenverhältnisse muß sehr genau geachtet werden, eventuell die Menge Lugollösung selbst ausprobiert werden, da dieser Versuch nur in einem geringen Konzentrationsintervall gelingt, im Gegensatz zu dem des Tangwachstums. Wenn wir zu viel oder zu wenig Lugollösung eintropfen, bildet sich in beiden Fällen ein Niederschlag von grober Jodgelatine. Unser Ziel ist aber, die Mengenverhältnisse so zu treffen, daß sich die Jodgelatine in einer Form bildet, deren Sedi-

*) Deutsch bearb. von H. Erbring (Leipzig).

¹⁾ E. Hatschek, Proc. Roy. Soc. [A] 95, 303 (1919).

²⁾ St. Leduc, Das Leben (Halle 1914).



Fig. 1. Lugoltropfen in 1%iger Gelatinelösung.



Fig. 2. Lugoltropfen in 3%iger Gelatinelösung.



Fig. 3. Lugoltropfen in 5%iger Gelatinelösung.

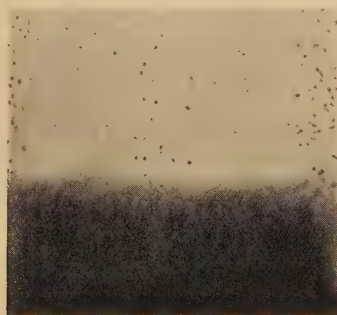


Fig. 4. Tangartiges Wachstum der Jodgelatine.



Fig. 5. Sedimentierte Jodgelatine-Schichten im auffallenden Licht.

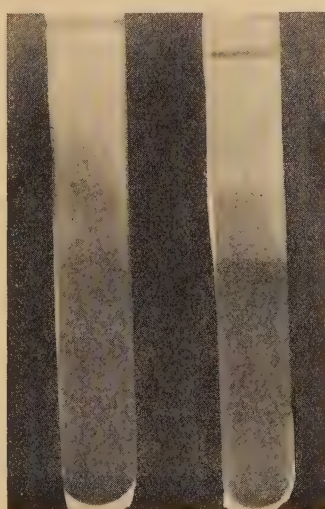
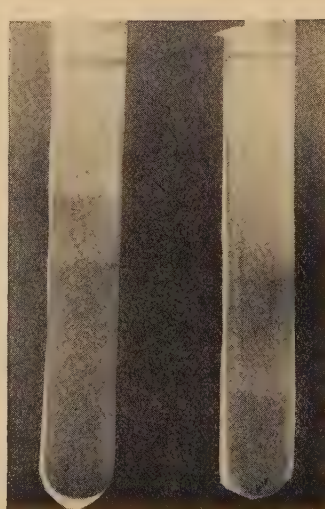


Fig. 6 u. 7. Sedimentierte Jodgelatine-Schichten im durchfallenden Licht. Manche Schichten sind oben dichter als unten.



mentation wir beobachten können. Um diesen Zweck zu erreichen, wurden die Proberöhrchen erwärmt. Bei entsprechender Temperatur und richtigen Mengenverhältnissen bilden sich schon nach einigen Minuten 3–4 Schichten aus, welche, obzwar noch getrübt, jedoch oben heller und unten undurchsichtiger sind und voneinander ziemlich scharf getrennt sind. Die Schichten reifen mit der Zeit, sie werden klarer, ihre Zahl wächst an. Nach mehreren Tagen treffen wir weitere Schichten an. So wurden z. B. nach einer Woche in einem gut gelungenen Falle 8 Schichten übereinander angetroffen, von denen die oberste gelbbraun und durchsichtig war. Die unteren Schichten sind braun und die untersten völlig undurchsichtig schwarzbraun. Die einzelnen Schichten sind voneinander scharf getrennt. Wenn wir eine einzelne Schicht betrachten, sehen wir, daß sie oben stärker gefärbt ist als unten. Ist die gewöhnliche Diffusion von farbigen Stoffen eine sichtbare Demonstration des osmotischen Drucks, so ist dieses Phänomen eine sichtbare Demonstration der Sublimationstendenz des Jod, welche auch in der Flüssigkeit und mit Gelatine gekoppelt erhalten bleibt. Jod verläßt auch die Oberfläche der Flüssigkeit, wovon man sich durch mit Stärke getränktes Filterpapier leicht überzeugen kann. Wenn die Proberöhrchen 4–5 Wochen lang offen stehen, verschwinden allmählich die Schichten und Gelatine geht wieder in Lösung über. Die Reaktion $\text{Gelatine} + \text{Jod} \rightleftharpoons \text{Jodgelatine}$ ist völlig reversibel. Während der osmotische Druck in allen Richtungen gleichmäßig wirkt, entfaltet sich der in der Flüssigkeit seltenerweise erhalten gebliebene Sublimationsdruck nur der Schwere entgegen nach oben. Um die Schichten zu erhalten, müssen die Proberöhrchen bei ca. 16° C im Dunkeln aufbewahrt werden, weil länger einwirkende Wärme und strahlendes Licht die Ausbildung der Schichten unmöglich macht. Durch Wärmestrahlen oder Belichtung werden die Proberöhrchen wieder trübe, und es setzt ein neuer Klärungsprozeß ein. Nach diesem zweiten Reifen bilden sich jedoch weniger Schichten aus. Wenn jedoch die strahlende Energie nicht allzu lange und zu intensiv einwirkt, so bleiben die Schichtgrenzen erhalten. Kühlen wir unsere Proberöhrchen auf ca. 16° C ab, dann bilden sich aus jeder Grenzschicht noch zwei weitere aus, die eine erhebt sich, die andere sinkt, und statt einer Grenzschicht sind drei vorhanden. Durch mäßige Bestrahlung bildet sich also eine leichtere und eine schwerere Jod-Gelatine-Modifikation aus.

Die Schichtungen der Jodgelatine stellen sich also auf zwei verschiedene Weise ein, einmal durch

mehrmalige Diffusion, das andere Mal durch Sedimentation. Das Phänomen gleicht der Bildung der Liesegang'schen Ringe, doch ist es davon in wesentlichen Punkten verschieden. Liesegang'sche Ringe bilden sich hauptsächlich in Gallerten. Strahlende Energie stört die Ausbildung der Jodgelatineschichtung und bevorzugt Bildung von Liesegang'schen Ringen. Liesegang'sche Ringbildung hängt im wesentlichen von der Teilchengröße und Porenweite der Gelatinegallerte ab. Das anfänglich sich bildende kleine Silberchromatteilchen wird in den Kanälen der Gelatinegallerte mitgeschleppt, durch Apposition wächst es an, und wenn es die Poren der Gelatinegallerte nicht mehr passieren kann, bleibt es hängen und verschließt so die Poren der Gallerte, eine Membran bildend. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrmals. — Bei der Jodgelatine spielen mehrere Faktoren zusammen. Der Vorgang ist höchst kompliziert, daß er in allen seinen Einzelheiten nicht geklärt werden konnte. Eine Menge verschiedener Einflüsse wirkt mit, welche nach längerer Zeit eine noch immer labile Gleichgewichtslage ausbilden. Aus der Fülle der wirkenden Agentien führen wir auf Grund unserer Versuche folgende an: Massenverhältnisse, Konzentration, Temperaturverhältnisse, strahlende Energie, Molekularbewegung, Wasserstoffionenkonzentration, spezifisches Gewicht, Diffusion, chemische Kraft und Sublimationsdruck. Durch Zusammenwirken obiger verschiedener Kräfte und Bedingungen isoliert Lugollösung die verschiedenen großen Gelatine-Mizellen voneinander. Diese bilden verschiedene Schichten. Die in der Flüssigkeit und auch nach der Koppelung mit Gelatine erhalten gebliebene Sublimationstendenz des Jod bildet eine obere scharfe Schichtgrenze aus.

Einige Beispiele schichtweiser Diffusionen und Sedimentationen zeigen vorstehende photographische Aufnahmen.

Zusammenfassung.

Gibt man zu einer angesäuerten Gelatine-lösung ($\frac{3}{4}$ —1 proz.) einige Tropfen Lugollösung, so entsteht ein braunes fadenziehendes Koazervat, das zu Boden sinkt. Aus diesem Koazervat diffundiert Jodgelatine in die überstehende Lösung. Aus dieser Diffusionsschicht wachsen jedoch sehr bald als nicht zusammenhängende Schicht grasartige Gebilde heraus von brauner, undurchsichtiger Farbe. In einer bestimmten Höhe ändert sich wiederum die Beschaffenheit der Schicht. Nach einigen Tagen sind vier bis fünf solcher verschiedenartiger Schichten entstanden.

Gibt man zu der erwärmten Gelatinelösung

eine geringe Menge Lugollösung, so entsteht Jodgelatine in einer Form, deren Sedimentation man gut beobachten kann. Auch hierbei tritt eine geschichtete Sedimentation auf. So sind bis

zu 8 Schichten übereinander beobachtet worden, die scharf voneinander getrennt sind. Starke Wärme und Licht verhindert die Ausbildung dieser Schichten.

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, VII.

Die Viskosität von Seifenlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Phenol.

Von E. Angelescu und T. Manolescu (Bukarest, Rumänien).¹⁾

(Eingegangen am 10. Juni 1941)

In der V. Mitteilung dieser Reihe²⁾ hat einer von uns in Gemeinschaft mit St. Szász die Veränderlichkeit der Viskosität von Natrium- und Kaliumstearatlösungen durch gleichzeitige Einwirkung von Chloriden mit gemeinsamem Kation und Kresol untersucht. Es wurde gefunden, daß sich der Einfluß der beiden Arten zugesetzter Substanzen nicht ausgleicht, obgleich sie entgegengesetzte Wirkungen auf den Dispersionsgrad der Seife haben, sondern daß die Viskositätsmaxima in Gegenwart von Elektrolyten viel ausgeprägter sind.

Um in den Mechanismus der gleichzeitigen Einwirkung von Elektrolyt und Phenol, die der Seifenlösung hinzugefügt werden, tiefer einzudringen, haben wir in der vorliegenden Mitteilung den Einfluß eines weniger aktiven Phenols als die Kresole untersucht. Es war interessant, festzustellen, ob man mit dem weniger aktiven Phenol in Gegenwart von Elektrolyten ebenso ausgeprägte Maxima erhalten könnte wie mit den Kresolen. Wir haben für diesen Zweck das gewöhnliche Phenol ausgewählt, welches nach den Untersuchungen von E. Angelescu und T. Manolescu³⁾ in der Tat sowohl gegenüber den Natrium- als auch den Kaliumstearaten weniger aktiv ist als die Kresole.

Die schon veröffentlichten Ergebnisse haben gezeigt, daß sich der Einfluß besonders im Gebiet des Viskositätsmaximums geltend macht, d. h. in dem Gebiet, wo man die Anwesenheit kolloider Teilchen, die einer starken Solvation fähig sind, vermuten kann. Nun haben wir angenommen, wenn das Phänomen kolloid ist, daß es interessant sein würde, den Einfluß anderer Elektrolyte als die Chloride zu untersuchen, um unter Umständen

eine spezifische Anionenwirkung nach der lyotropen Reihe feststellen zu können. Zu diesem Zweck haben wir auch den Einfluß äquimolarer Mengen der Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate des Na und K auf Natrium- und Kaliumstearatlösungen untersucht.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen die Tabellen I—XII für Natriumstearat und die Tabellen XIII—XXIV für Kaliumstearat.

Was den Einfluß der Chloride mit gemeinsamem Kation auf die Viskosität der 0,2 n Natrium- und Kaliumstearatlösungen anlangt, so bestätigen die Ergebnisse der vorliegenden Mitteilung in allen Punkten die bereits in der V. Mitteilung veröffentlichten Resultate (loc. cit. 2), und wir gehen nicht nochmals auf sie ein. Wir begnügen uns damit, eine zusammenfassende Übersicht über das Verhalten der Viskositätskurven in Gegenwart von Chlorid für diese Seifen zu geben (Fig. 1 und 2).

Der Verlauf der Kurven ist dem der mit Kresol erhaltenen vollkommen gleich. Der Schluß, der sich aus der Analogie des Verhaltens gewöhnlichen Phenols und der Kresole ergibt, ist, daß der Mechanismus der gleichzeitigen Einwirkung von Elektrolyt und Phenol wahrscheinlich derselbe ist, welcher Art auch das verwendete Phenol sei.

Der Vergleich des Einflusses verschiedener Elektrolyte mit gemeinsamem Kation führt zu interessanten Feststellungen. Wir wollen diesen Einfluß aber erst später besprechen, nachdem wir uns über die mit einer anderen Seife, dem Natriumpalmitat, ausgeführten Versuche Rechenschaft gegeben haben.

Die früheren Untersuchungen⁴⁾ haben gezeigt, daß in einer 0,2 n-Natriumpalmitatlösung selbst

¹⁾ Übersetzt von K. Popp (Dresden).

²⁾ E. Angelescu und St. Szász, Kolloid-Z. 90, 302 (1940).

³⁾ E. Angelescu und T. Manolescu, Kolloid-Z. 94, 319 (1941).

⁴⁾ E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. 51, 247, 336 (1930); E. Angelescu, Trabajos del IX. Congreso Intern. Química (Madrid 1934), Tomo II.

Tabelle I. 0,2 n Na-Stearat + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η	
	60° C	50° C
0	1,48	1,50
0,51	1,71	2,00
0,84	2,05	3,01
1,26	2,31	3,88
1,37	2,31	3,89
1,66	2,28	3,70
1,79	2,06	3,02
2,21	1,94	2,58
2,96	1,75	1,96
4,17	1,71	1,77
5,12	1,73	1,77
6,88	1,84	1,90
9,92	1,94	2,00

Tabelle II. 0,2 n Na-Stearat + 0,02 n NaCl
(10 Proz.) + Phenol.

0	1,46	1,53
1,19	3,42	8,02
1,45	3,31	7,52
1,94	2,92	5,66
2,42	2,41	3,75
3,28	1,77	2,06
5,05	1,62	1,68
8,11	1,72	1,79
9,60	1,77	1,83

Tabelle III. 0,2 n Na-Stearat + 0,04 n NaCl
(20 Proz.) + Phenol.

0	1,75	2,40
1,37	6,34	22,3
1,67	5,63	17,3
2,67	2,76	4,57
3,86	1,74	2,00
5,43	1,61	1,66
7,85	1,67	1,72
9,94	1,75	1,81

Tabelle IV. 0,2 n Na-Stearat + 0,06 n NaCl
(30 Proz.) + Phenol.

0	3,01	gel.
1,00	16,0	s. groß
1,32	14,8	s. groß
1,79	9,82	40
3,59	2,17	2,86
5,07	1,66	1,75
7,96	1,68	1,73
10,82	1,74	1,80

Tabelle V. 0,2 n Na-Stearat + 0,08 n NaCl
(40 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η		
	70° C	60° C	50° C
0	3,04	5,91	gel.
1,05	10,1	45	s. groß
1,35	9,3	37	s. groß
1,84	6,38	19,1	s. groß
3,56	2,07	2,65	3,80
4,92	1,62	1,74	1,91
7,59	1,61	1,64	1,71
10,02	1,69	1,73	1,78

Tabelle VI. 0,2 n Na-Stearat + 0,10 n NaCl
(50 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η		
	70° C	60° C	50° C
0	5,23	13,24	gel.
0,97	20,1	s. groß	s. groß
1,37	16,9	s. groß	s. groß
2,03	8,62	28	s. groß
4,27	1,88	2,23	2,80
5,26	1,64	1,76	1,93
7,83	1,60	1,65	1,70
9,79	1,66	1,72	1,78

Tabelle VII. 0,2 n Na-Stearat + 0,04 n NaBr
(20 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η	
	60° C	50° C
0	1,87	2,51
1,00	6,81	22,4
1,34	6,83	23,8
2,98	2,27	3,26
5,57	1,60	1,66
7,75	1,66	1,71

Tabelle VIII. 0,2 n Na-Stearat + 0,08 n NaBr
(40 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η		
	70° C	60° C	50° C
0	3,12	6,22	gel.
1,03	10,5	47	s. groß
1,31	9,44	40	s. groß
3,12	2,58	3,79	6,81
5,39	1,58	1,66	1,76
7,49	1,60	1,64	1,68
9,81	1,67	1,71	1,76

Tabelle IX. 0,2 n Na-Stearat + 0,04 n NaI
(20 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η	
	60° C	50° C
0	1,94	2,67
1,00	7,27	24,9
1,39	7,37	27,3
2,61	3,03	5,54
5,41	1,60	1,66
7,34	1,66	1,70
9,88	1,73	1,78

Tabelle X. 0,2 n Na-Stearat + 0,08 n NaI
(40 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η		
	70° C	60° C	50° C
0	3,33	6,97	gel.
1,03	11,3	53	s. groß
1,26	10,8	49	s. groß
2,73	3,36	7,29	14,6
4,90	1,62	1,76	1,94
7,38	1,58	1,63	1,67
9,63	1,63	1,69	1,76

Tabelle XI.

0,2 n Na-Stearat + 0,04 n NaNO₃ + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η	
	60° C	50° C
0	1,89	2,36
1,35	7,17	25,8
2,04	4,13	9,55
3,13	2,07	2,80
5,34	1,59	1,64
7,55	1,64	1,70
9,65	1,70	1,77

Tabelle XII.

0,2 n Na-Stearat + 0,08 n NaNO₃ + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η		
	70° C	60° C	50° C
0	2,77	5,15	gel.
1,04	9,17	38	s. groß
1,33	8,40	32	s. groß
2,95	2,57	3,96	7,49
5,76	1,55	1,63	1,69
7,20	1,58	1,62	1,67
9,82	1,64	1,70	1,75

Tabelle XIII. 0,2 n K-Stearat + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η	
	60° C	50° C
0	1,89	1,93
1,42	1,99	2,06
1,83	2,13	2,30
2,17	2,17	2,41
2,52	2,13	2,35
4,78	1,96	2,06
6,47	1,98	2,05
8,69	2,04	2,13
9,81	2,04	2,13

Tabelle XIV.

0,2 n K-Stearat + 0,02 n KCl (10 Proz.) + Phenol.

0	1,58	1,60
1,37	2,42	2,90
1,95	2,70	3,69
2,46	2,50	3,26
3,25	2,18	2,57
5,52	1,86	1,97
7,82	1,89	1,95
10,22	1,94	2,02

Tabelle XV.

0,2 n K-Stearat + 0,04 n KCl (20 Proz.) + Phenol.

0	1,47	1,48
1,30	4,22	6,56
2,05	4,53	8,22
2,56	3,73	6,02
5,55	1,88	2,02
7,38	1,82	1,90
9,71	1,87	1,97

Tabelle XVI.

0,2 n K-Stearat + 0,06 n KCl (30 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η	
	60° C	50° C
0	1,45	1,44
1,43	11,56	27,8
2,08	10,68	29,4
3,13	4,29	6,93
5,66	1,98	2,15
7,66	1,87	1,94
9,99	1,87	1,95

Tabelle XVII.

0,2 n K-Stearat + 0,08 n KCl (40 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η		
	70° C	60° C	50° C
0	1,65	1,55	1,46
1,41	12,37	42	s. groß
2,07	9,39	28,2	s. groß
3,14	4,00	6,62	12,7
5,48	1,94	2,15	2,43
7,40	1,77	1,87	1,97
9,69	1,76	1,84	1,93

Tabelle XVIII.

0,2 n K-Stearat + 0,10 n KCl (50 Proz.) + Phenol.

0	2,07	1,89	1,61
1,47	29,2	s. groß	s. groß
2,10	16,5	s. groß	s. groß
3,13	5,51	10,58	23,6
5,81	1,99	2,19	2,47
7,38	1,80	1,90	2,04
9,87	1,78	1,85	1,94

Tabelle XIX.

0,2 n K-Stearat + 0,04 n KBr (20 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η	
	60° C	50° C
0	1,46	1,47
1,32	4,29	6,81
2,08	4,58	8,44
3,04	2,98	4,11
5,42	1,87	2,00
6,82	1,82	1,90
9,57	1,88	1,95

Tabelle XX.

0,2 n K-Stearat + 0,08 n KBr (40 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η		
	70° C	60° C	50° C
0	1,65	1,56	1,46
1,23	12,72	43	s. groß
2,07	9,14	27,3	s. groß
4,08	2,66	3,44	4,74
5,69	1,92	2,09	2,35
6,77	1,80	1,91	2,04
8,56	1,74	1,82	1,91

Tabelle XXI.
0,2 n K-Stearat + 0,04 n KI (20 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	60° C	50° C
0	1,45	1,47
1,48	4,90	8,32
2,06	4,93	9,05
3,14	2,96	4,12
5,69	1,84	1,95
7,53	1,81	1,88
9,82	1,88	1,92

Tabelle XXII.
0,2 n K-Stearat + 0,08 n KI (40 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	70° C	60° C	50° C
0	1,67	1,57	1,44
1,45	12,76	49	s. groß
2,00	9,51	29,8	s. groß
3,03	4,41	7,87	16,7
5,55	1,92	2,14	2,39
7,50	1,77	1,89	1,96
9,28	1,75	1,82	1,89

Tabelle XXIII. 0,2 n K-Stearat + 0,04 n KNO₃
(20 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	60° C	50° C
0	1,47	1,47
1,38	4,18	6,61
2,00	4,61	8,27
3,14	2,77	3,71
5,50	1,84	1,95
7,80	1,82	1,88
9,90	1,86	1,93

Tabelle XXIV. 0,2 n K-Stearat + 0,08 n KNO₃
(40 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	70° C	60° C	50° C
0	1,58	1,51	1,43
1,31	8,23	22,9	s. groß
2,06	7,39	18,7	s. groß
3,07	3,75	6,10	11,44
5,44	1,90	2,08	2,30
7,30	1,74	1,82	1,92
9,42	1,74	1,82	1,91

bei 20° in Gegenwart von o-Kresol kein Viskositätsmaximum auftritt. Noch viel weniger sollte man annehmen, würde in einer gleichen Palmitatlösung ein Maximum auftreten, wenn anstatt des o-Kresols das weniger aktive gewöhnliche Phenol verwendet wird. Nun hat aber der eine von uns in Gemeinschaft mit D. M. Popescu⁵⁾ Versuche

⁵⁾ E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. 66, 175 (1934).

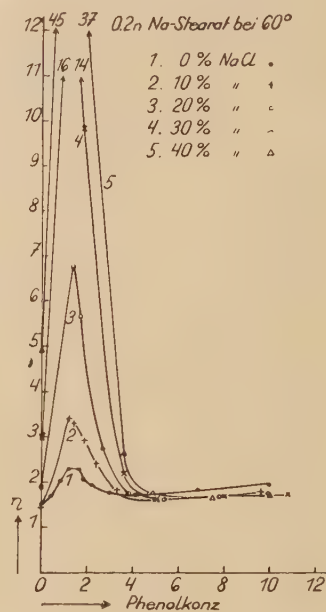


Fig. 1

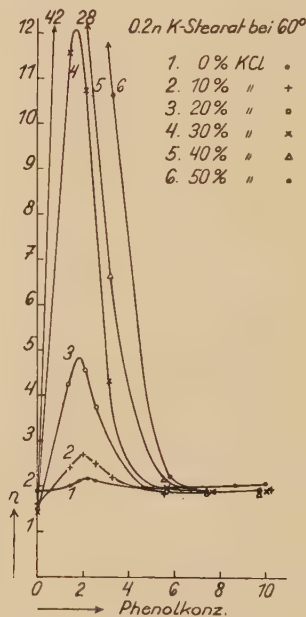


Fig. 2

über die Gelatinierung von Seifenlösungen in Gegenwart von Elektrolyten ausgeführt und gefunden, daß sich die Seifen in diesem Fall so verhalten, als ob sie Derivate einer starken Säure mit einer längeren Kette von Kohlenstoffatomen wären. Sind die daraus gezogenen Schlüsse richtig, so wird man das Auftreten eines Viskositätsmaximums in 0,2 n Na-Palmitat-

Tabelle XXV. 0,2 n Na-Palmitat + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η	
	60° C	50° C
0	1,62	1,69
1,14	1,65	1,73
1,42	1,63	1,71
2,10	1,66	1,74
3,76	1,69	1,75
6,21	1,77	1,83
8,46	1,84	1,92

Tabelle XXVI. 0,2 n Na-Palmitat + 0,02 n NaCl (10 Proz.) + Phenol.

0	1,46	1,54
0,96	1,61	1,82
1,34	1,67	1,96
1,99	1,68	1,95
5,02	1,63	1,68
7,00	1,74	1,80
9,66	1,79	1,85

Tabelle XXVII. 0,2 n Na-Palmitat + 0,04 n NaCl (20 Proz.) + Phenol.

0	1,39	—
0,78	1,88	2,56
1,20	2,06	3,10
1,96	1,98	2,73
4,78	1,59	1,64
6,66	1,64	1,69
9,27	1,72	1,78

Tabelle XXVIII. 0,2 n Na-Palmitat + 0,06 n NaCl (30 Proz.) + Phenol.

0	1,41	—
1,02	3,02	5,86
1,38	3,22	6,37
2,03	2,75	4,60
5,10	1,59	1,63
6,98	1,63	1,67
9,66	1,71	1,78

Tabelle XXIX. 0,2 n Na-Palmitat + 0,08 n NaCl (40 Proz.) + Phenol.

0	1,61	—
1,05	5,25	13,89
1,33	5,24	13,91
2,10	3,52	6,71
4,14	1,69	1,85
7,09	1,62	1,66
9,60	1,69	1,75

Tabelle XXX. 0,2 n Na-Palmitat + 0,10 n NaCl (50 Proz.) + Phenol.

0	2,42	—
1,42	10,05	36
1,88	7,18	20
3,05	2,75	4,08
5,26	1,64	1,74
7,39	1,62	1,66
9,95	1,73	1,77

Tabelle XXXI. 0,2 n Na-Palmitat + 0,04 NaBr (20 Proz.) + Phenol.

Phenolkonzentration g/Proz.	η	
	60° C	50° C
0	1,39	—
1,04	2,04	3,02
1,34	2,13	3,23
2,10	1,92	2,59
4,97	1,59	1,63
7,02	1,64	1,69
10,16	1,76	1,81

Tabelle XXXII. 0,2 n Na-Palmitat + 0,08 n NaBr (40 Proz.) + Phenol.

0	1,65	—
1,04	5,61	14,6
1,33	5,61	15,2
2,04	3,89	7,82
4,19	1,69	1,86
6,92	1,61	1,66
10,02	1,70	1,75

Tabelle XXXIII. 0,2 n Na-Palmitat + 0,04 n NaI (20 Proz.) + Phenol.

0	1,39	—
1,01	2,07	3,11
1,28	2,17	3,39
2,11	1,93	2,62
5,21	1,59	1,62
7,17	1,65	1,68
9,92	1,74	1,79

Tabelle XXXIV. 0,2 n Na-Palmitat + 0,08 n NaI (40 Proz.) + Phenol.

0	1,71	—
1,02	6,24	17,4
1,31	6,21	17,7
2,10	3,93	8,03
4,71	1,63	1,74
6,76	1,59	1,64
9,54	1,67	1,73

Tabelle XXXV. 0,2 n Na-Palmitat + 0,04 n NaNO₃ (20 Proz.) + Phenol.

0	1,39	—
1,05	2,01	2,87
1,28	2,04	3,05
2,00	1,92	2,57
5,02	1,59	1,64
6,80	1,65	1,69
9,80	1,74	1,80

Tabelle XXXVI. 0,2 n Na-Palmitat + 0,08 n NaNO₃ (40 Proz.) + Phenol.

0	1,59	—
1,04	5,08	12,53
1,37	5,12	13,14
2,03	3,72	7,39
5,07	1,60	1,66
6,74	1,61	1,65
9,64	1,68	1,74

lösungen bei gleichzeitiger Einwirkung eines Elektrolyten und von Phenol erwarten können.

Zur Bestätigung dieser Schlußfolgerungen haben wir die Viskositätsveränderung einer 0,2 n Natriumpalmitatlösung als Funktion der hinzugefügten Phenolmenge in Gegenwart von NaCl verschiedener Normalität untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen XXV—XXX aufgezeichnet. Auch für das Palmitat haben wir vergleichsweise die Einflüsse des Na-Chlorids, -Bromids, -Jodids und -Nitrats in äquimolarer Lösung (0,04 und 0,08 n) untersucht. Die Ergebnisse zeigen die Tabellen XXXI—XXXVI.

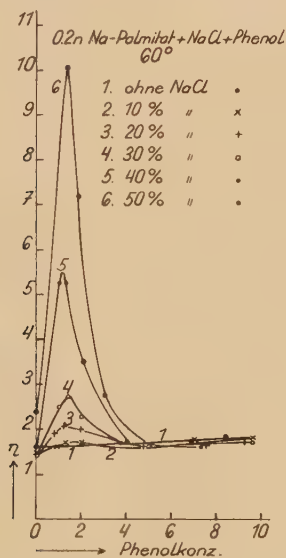


Fig. 3

Fig. 3 gibt das Verhalten einer 0,2 n Na-Palmitatlösung in Gegenwart verschiedener NaCl-Mengen bei 60° wieder.

Die Prüfung der Fig. 3 zeigt, daß sich die gemachte Vorhersage in der Tat bestätigt: selbst ein Anteil von 10 Proz. NaCl (bezogen auf die gelöste Seife) veranlaßt das Auftreten eines schwachen, aber deutlichen Viskositätsmaximums; bei 50 Proz. NaCl tritt das Maximum stark hervor.

Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß sich das Palmitat in Gegenwart von NaCl in der Tat wie eine Seife mit einer längeren Kohlenstoffatomkette verhält.

Die Analogie zwischen Palmitat und Stearaten kann noch weiter verfolgt werden, wenn man die Wirkung der NaCl-Konzentration auf die Viskosität in Gegenwart verschiedener Phenolmengen vergleicht. In Tabelle XXXVII haben wir die Viskositätswerte für einige charakteristische Lösungen zusammengestellt, und zwar in

Abwesenheit von Phenol und in Gegenwart von 1,4 Proz., 5,0 Proz. und 9,6 Proz. Phenol. Wichen die Phenolkonzentrationen ein wenig von diesen Werten ab, so wurden die Viskositäten durch Interpolation berechnet.

Tabelle XXXVII.

0,2 n Na-Palmitat + NaCl + Phenol bei 60°.

NaCl Proz.	ohne Phenol	1,4 Proz. Phenol	5,0 Proz. Phenol	9,6 Proz. Phenol
0	1,62	1,6	1,7	1,9
10	1,46	1,6	1,6	1,8
20	1,39	2,0	1,6	1,7
30	1,41	3,2	1,6	1,7
40	1,61	5,2	1,7	1,7
50	2,42	10,0	1,7	1,7

Die Zahlen der Tabelle XXXVII sind in Fig. 4 graphisch dargestellt.

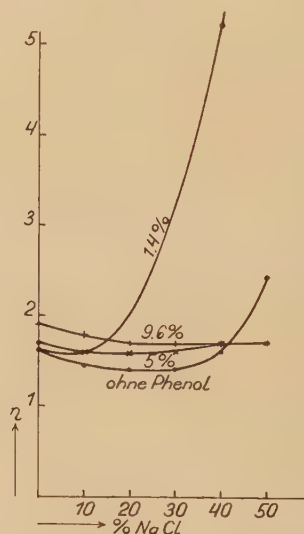


Fig. 4

Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

In Abwesenheit von Phenol erniedrigt NaCl die Viskosität der Palmitatlösung; die Viskosität geht durch ein Minimum, um hierauf schnell anzusteigen, sobald die Elektrolytkonzentration eine gewisse Grenze überschreitet. Dies ist übrigens das allgemeine Verhalten von Seifenlösungen in Gegenwart von Elektrolyten.

Bei 1,4 Proz. Phenol, also in dem Gebiet, wo man eine starke Solvation voraussetzen kann, ist der Einfluß des Chlorids sehr groß.

Bei 5,0 Proz. Phenol, also in dem Gebiet des Viskositätsminimums, ist der Einfluß des Chlorids fast Null.

In Lösungen, die einen großen Anteil Phenol enthalten (9,6 Proz.), beobachtet man ein sehr schwaches, aber merkbares Sinken der Viskosität, welche hierauf konstant bleibt (von 20 bis 50 Proz. NaCl).

Die gleichen Feststellungen sind auch an den Kaliumstearatlösungen in Gegenwart von KCl gemacht worden (loc. cit. 2).

Um den Einfluß der verschiedenen Anionen (in 0,04- und 0,08-n-Lösungen) anschaulicher zu machen, haben wir in Tabelle XXXVIII einige charakteristische Viskositätswerte zusammengestellt, die sich sowohl auf reine Seifenlösungen als auch auf solche mit einem Phenolgehalt von 1,4 Proz., 5,0 Proz. und 9,6 Proz. beziehen.

Tabelle XXXVIII. Seifen + Phenol + Elektrolyt (0,04 und 0,08 n) bei 60°.								
Phenolkonzentration Proz.	0,04 Elektrolyt				0,08 n Elektrolyt			
	NO ₃ '	Cl'	Br'	I'	NO ₃ '	Cl'	Br'	I'
0,2 n Na-Stearat								
0	1,89	1,92	1,87	1,94	5,15	5,91	6,22	6,97
1,4	7,2	6,8	6,8	7,4	32	45	47	53
5,0	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7	1,8
9,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
0,2 n K-Stearat								
0	1,47	1,47	1,46	1,45	1,51	1,55	1,56	1,57
1,4	4,2	4,2	4,3	4,9	23	42	43	49
5,0	1,8	1,9	1,9	1,9	2,1	2,1	2,1	2,1
9,6	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8
0,2 n Na-Palmitat								
0	1,39	1,39	1,39	1,39	1,59	1,61	1,65	1,71
1,4	2,0	2,0	2,1	2,2	5,1	5,2	5,6	6,2
5,0	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,6	1,6
9,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

Die charakteristischsten Ergebnisse sind die der Lösungen mit 0,08 n-Elektrolyt. Über diese ist folgendes festzustellen:

In Abwesenheit von Phenol beobachtet man auf das Na-Stearat einen deutlichen Einfluß der Natur des Anions auf die Viskosität; die Viskosität steigt in der Reihenfolge:

$NO_3' < Cl' < Br' < I'$.

Für K-Stearat und Na-Palmitat ist der Unterschied sehr klein, aber doch steigt die Viskosität als Funktion der Natur des Anions in der gleichen Ordnung.

In Lösungen mit 1,4 Proz. Phenol kann man, obgleich die Viskositätsbestimmungen der Stearatlösungen wenig sicher sind, eine deutliche Erhöhung der Viskosität in derselben Ordnung beobachten. Für Na-Palmitat liegt die Viskositäts-erhöhung, wenn sie auch schwach ist, deutlich in der gleichen Reihenfolge.

In Seifenlösungen, die 5,0 Proz. oder 9,6 Proz. Phenol enthalten, tritt keine spezifische Anionen-wirkung auf die Viskosität mehr auf.

Zur Veranschaulichung des Verlaufes der gesamten Viskositätskurven für die verschiedenen untersuchten Elektrolyte haben wir in den Fig. 5, 6 und 7 die Ergebnisse dargestellt, die sich auf

Na-Stearat (Fig. 5), K-Stearat (Fig. 6) und Na-Palmitat (Fig. 7) in 0,08 n Elektrolytlösung beziehen. In Fig. 7 haben wir auch die Kurven für 0,04 n Elektrolytlösung eingezeichnet.

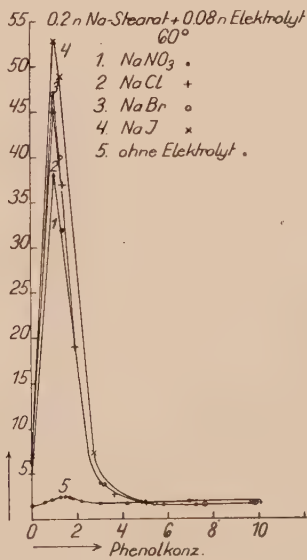


Fig. 5

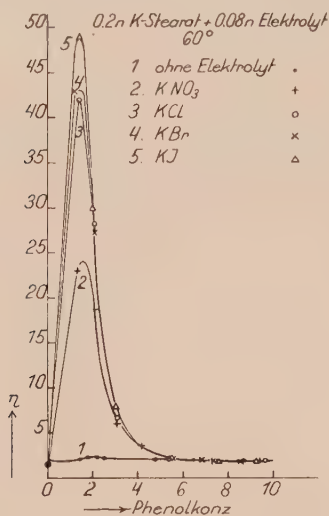


Fig. 6

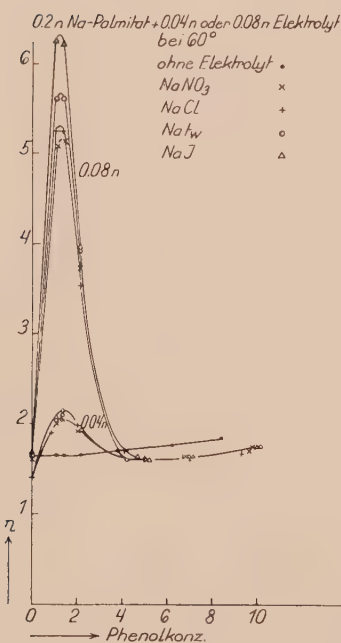


Fig. 7

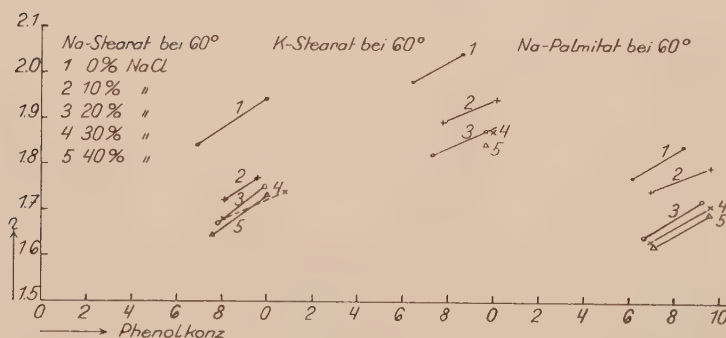


Fig. 8

Aus den Fig. 5, 6 und 7 geht der spezifische Einfluß der Anionen im Gebiet des Viskositätsmaximums hervor, ein Einfluß, der zu der lyotropen Reihe führt: $\text{NO}_3' < \text{Cl}' < \text{Br}' < \text{I}'$. Dieser spezifische Einfluß verschwindet von 5 Proz. Phenol an fast vollständig.

Diese Tatsache bestätigt wiederum die Hypothese, die der eine von uns seit seinen ersten Versuchen auf diesem Gebiet aufgestellt hat, daß nur im Gebiet des Maximums kolloide Teilchen, die einer starken Solvation fähig sind, auftreten. Diese kolloiden Teilchen werden durch das Phenol zerteilt, und im Viskositätsminimum erreicht man das Dispersionsmaximum oder vielmehr das Minimalvolumen der dispersen Phase.

Für die Seifenlösungen, die einen großen Phenolanteil enthalten, ist eine sehr interessante Tatsache hervorzuheben, welche die Solvation der Seifen in Gegenwart von Elektrolyten betrifft: Die Viskositätskurve liegt in Gegenwart eines Elektrolyten immer unterhalb der ohne Elektrolyt, obgleich die Anzahl der Moleküle auf die Volumeinheit sehr viel größer ist.

Dieser Einfluß kann weder zu der Elektrolythydration noch zu einer spezifischen Elektrolytwirkung in Beziehung gebracht werden, weil er ungefähr der gleiche ist, welches Anion auch vorhanden ist. Er ist wahrscheinlich auf eine Veränderung des elektrischen Feldes der großen Seifenanionen zurückzuführen, eine Veränderung, die eine Verminderung der äußeren Solvation dieser Anionen veranlaßt (die elektrostatische Solvation wird verringert).

Die Änderung des elektrischen Feldes der Anionen muß mehr eine Funktion der Zahl der Ionen in der Volumeinheit sein als von deren Natur. Man beobachtet in der Tat in Lösungen, die einen großen Phenolanteil enthalten, eine Verminderung der Viskosität als Funktion wachsender Elektrolytmengen. Obgleich diese Verminderung schwach ist, liegt sie doch oberhalb der Versuchsfehler. Um diese Verminderung der Viskosität als Funktion des wachsenden Elektrolytanteils anschaulich zu machen, haben wir in Fig. 8 in großem Maßstabe die Viskosität der Lösungen eingezeichnet, die Na- oder K-Chlorid und einen großen Phenolanteil enthalten.

Aus Fig. 8 erkennen wir in der Tat eine deutliche Viskositätsverminderung in Gegenwart wachsender Elektrolytmengen. Bei sehr großer

Elektrolytkonzentration steigt die Viskosität von neuem wegen der aussalzenden Wirkung der Elektrolyte, welche von einer bestimmten Konzentration an auftritt.

In Zusammenfassung der festgestellten Tatsachen konnten wir bestätigen, daß sich die Viskositätsverminderung stark phenolierter Lösungen nicht nach dem gleichen Mechanismus vollzieht, wie er für die reinen Seifenlösungen festgestellt wurde (d. h. durch eine Dehydratation kolloider Teilchen usw.⁶⁾). Die wahrscheinlichste Hypothese ist, daß die Viskositätsverminderung dieser Lösungen einer elektrostatischen Solvationsverminderung zuzuschreiben ist. Dieser Mechanismus wird noch wahrscheinlicher, wenn man annimmt, daß die Dispersion der Seife nicht bis zu Molekülen und Ionen fortgeschritten ist, sondern nur bis zu sehr kleinen Teilchen, die nach Mc Bain stark geladen sein würden.

Wenn wir die in der 6. Mitteilung dieser Reihe aufgeführten Ergebnisse überdenken, nach denen einer der Faktoren, welche die Höhe des Maximums bestimmen, die Löslichkeit des Phenols in den Seifenteilchen ist, so können wir die Wirkung des Elektrolyten damit erklären, daß er eine Erhöhung der Phenollöslichkeit in den Seifenteilchen hervorruft: sei es, daß er die Löslichkeit in der äußeren Phase (Wasser) durch eine aussalzende Wirkung vermindert, sei es, daß er die Löslichkeit des Phenols in den kolloiden Seifenteilchen durch deren Dehydratation erhöht. Um zwischen den beiden gleich wahrscheinlichen Mechanismen auswählen zu können, haben wir als Beispiel die Verteilung des Phenols zwischen Benzin und Wasser herangezogen in Anwesenheit und Abwesenheit von Elektrolyten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die Phenolverteilung zwischen Benzin und wässrigen Elektrolytlösungen in demselben Sinne ändert wie die Phenolverteilung zwischen den Seifenteilchen und denselben Elektrolytlösungen.

Wir haben in der Literatur keine experimentellen Angaben gefunden, die für unseren Zweck geeignet gewesen wären. Die Untersuchungen von Rothmund und Wilsmore⁷⁾ über die Phenolverteilung zwischen Wasser und Benzin sind mit sehr hohen Phenolkonzentrationen ausgeführt worden, und die, welche sich auf den Einfluß der Elektrolyte auf diese Verteilung beziehen, wurden mit Kaliumsulfat ausgeführt.

⁶⁾ Mc Bain, H. I. Willaroy und Heighington, J. chem. Soc. London **1927**, 2689.
⁷⁾ Rothmund und Wilsmore, Z. physik. Chem. **40**, 611 (1902).

Um von dem uns interessierenden Gesichtspunkt aus gesichertere Schlüsse ziehen zu können, haben wir selbst die Phenolverteilung zwischen Wasser und Benzin in Abwesenheit und Anwesenheit von Na- und K-Chloriden verschiedener Konzentrationen bestimmt. Die Normalitäten der Chloride waren dieselben, wie wir sie für die Untersuchung der Viskositätsveränderungen anwendeten (von 0,02 bis zu 0,1 n) und die Phenolkonzentrationen wurden derart ausgewählt, daß sie auf dem ansteigenden Ast der Viskositätskurve lagen (mittlere Konzentration der beiden Phasen zwischen 0,3 und 1 Proz. variierend), d. h. gerade in dem Gebiet, wo die gleichzeitige Einwirkung von Elektrolyt und Phenol sehr groß ist.

In Tabelle XXXIX findet man die Ergebnisse über die Phenolverteilung zwischen Wasser und Benzin bei 20°, und in Tabelle XL die mit Zusatz von NaCl und KCl bei derselben Temperatur. Die Konzentrationen des Phenols sind in Gramm auf 100 ccm Lösung ausgedrückt.

Die Prüfung der Zahlen in den beiden Tabellen führt zu folgenden Feststellungen:

Der Koeffizient der Phenolverteilung zwischen Wasser und Benzin verändert sich bei 20° in den von uns untersuchten Konzentrationen sehr wenig, was eine sehr schwache Assoziation des Phenols im Benzin anzeigt. Die Veränderung der Werte ist jedoch so klein, daß wir den mittleren Wert des Verteilungskoeffizienten berechnet haben, um einen Vergleich mit den Angaben auf Tabelle XL zu gewinnen.

Der Wert des von uns gefundenen Verteilungskoeffizienten nähert sich sehr dem von J. C. Philip und C. H. Douglas Clark⁸⁾ für vergleichbare Phenolkonzentrationen bei 25° gefundenen. Die beiden Verfasser stellen fest, daß man nur bei hohen Phenolkonzentrationen von einer Polymerisation des Phenols in Benzin sprechen kann.

Tabelle XXXIX. Verteilung des Phenols zwischen Wasser und Benzin bei 20°.

C _W	C _B	$\frac{C_W}{C_B}$
0,199	0,472	0,422
0,284	0,674	0,421
0,410	0,978	0,419
0,590	1,445	0,408

Mittel: 0,417

⁸⁾ I. C. Philip und C. H. Douglas Clark, J. chem. Soc. London **1925**, 1274.

Tabelle XL. Verteilung des Phenols zwischen Elektrolytlösung und Benzin bei 20°.

C_W	C_B	$\frac{C_W}{C_B}$	C_W	C_B	$\frac{C_W}{C_B}$
0,02 n NaCl			0,02 n KCl		
0,180	0,450	0,400	0,191	0,458	0,417
0,272	0,644	0,422	0,282	0,662	0,426
0,361	0,860	0,420	0,370	0,856	0,432
0,439	1,083	0,405	0,461	1,110	0,415
Mittel: 0,412			Mittel: 0,422		
0,04 n NaCl			0,04 n KCl		
0,186	0,454	0,410	0,185	0,451	0,410
0,269	0,641	0,420	0,263	0,618	0,426
0,356	0,849	0,419	0,364	0,866	0,420
0,438	1,081	0,405	0,448	1,079	0,415
Mittel: 0,413			Mittel: 0,418		
0,06 n NaCl			0,06 n KCl		
0,181	0,457	0,396	0,182	0,448	0,406
0,259	0,650	0,398	0,279	0,652	0,428
0,359	0,888	0,404	0,392	0,955	0,410
0,468	1,172	0,399	0,505	1,229	0,411
Mittel: 0,399			Mittel: 0,414		
0,08 n NaCl			0,08 n KCl		
0,190	0,484	0,393	0,206	0,494	0,417
0,270	0,668	0,404	0,303	0,718	0,422
0,359	0,869	0,413	0,396	0,949	0,417
0,467	1,156	0,405	0,486	1,204	0,404
Mittel: 0,404			Mittel: 0,415		
0,10 n NaCl			0,10 n KCl		
0,190	0,484	0,393	0,193	0,469	0,412
0,270	0,682	0,396	0,279	0,660	0,423
0,367	0,900	0,408	0,403	0,939	0,429
0,447	1,122	0,398	0,464	1,150	0,404
Mittel: 0,399			Mittel: 0,417		

Der Koeffizient der Verteilung des Phenols zwischen einer wässrigen Na- oder K-Chloridlösung in Konzentrationen von 0,02 n bis 0,1 n und Benzin ist konstant, was das Fehlen einer Assoziation des Phenols im Benzin anzeigt, selbst wenn in der wässrigen Phase ein Elektrolyt gelöst ist. Diese Tatsache gilt augenscheinlich nur für die von uns untersuchten Phenolkonzentrationen.

Die Veränderung des Wertes des Verteilungskoeffizienten in Gegenwart von Elektrolyten ist null oder sehr klein. Höchstens könnte man dem Na-Chlorid eine sehr kleine Verminderung des Koeffizienten zubilligen (von 0,417 auf 0,399), welche einer sehr schwachen aussalzenden Wirkung dieses Elektrolyten auf das Phenol entsprechen würde. In Gegenwart von K-Chlorid liegt die Veränderung des Verteilungskoeffizienten innerhalb der experimentellen Fehlergrenze, so daß man von einer aussalzenden Wirkung des

Chlorids auf das Phenol unter unsern Versuchsbedingungen nicht sprechen kann. Andererseits ist der Verteilungskoeffizient fast unabhängig von der Normalität des verwendeten Chlorids.

Alle die Befunde über den Verteilungskoeffizienten zeigen, daß man die Ursache des Elektrolyteinflusses auf die Viskosität der phenolierten oder kresolierten Seifenlösungen nicht in ihrer aussalzenden Wirkung auf das Phenol suchen kann, sondern in einer tiefgreifenden Veränderung der Zahl und Struktur der kolloiden Teilchen, die sich in der Seifenlösung befinden.

Die Ergebnisse der vergleichenden Versuche über den Einfluß alkalischer Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate in äquimolarer Lösung auf die Viskositätskurven bestärken diesen Schluß, weil sie zeigen, daß dieser Einfluß kolloider Natur ist und die Anionen nach ihrem Platz in der lyotropen Reihe: $\text{NO}_3' < \text{Cl}' < \text{Br}' < \text{I}'$ einwirken.

Blicken wir auf die bisher erhaltenen Ergebnisse der Versuche über die gleichzeitige Einwirkung eines Phenols und eines Elektrolyten auf Seifenlösungen zurück, so kann man für diese Einwirkung folgenden Mechanismus skizzieren:

Der Elektrolyt veranlaßt durch seine aus-salzende Wirkung auf die Seife das Auftreten einer großen Zahl kolloider Teilchen, die einer starken Solvation fähig sind, der Elektrolyt verursacht das Auftreten von Teilchen, die selbst in solchen Lösungen einer starken Solvation fähig sind, die unter den gleichen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen, aber in Abwesenheit von Elektrolyten, keine enthalten (dies ist beim 0,2 n Na-Palmitat bei 60° der Fall).

Andererseits läßt der Elektrolyt durch De-hydratation der kolloiden Teilchen die Wahr-scheinlichkeit des Eindringens von Phenol in die Teilchen anwachsen und vergrößert hiermit ihre innere Solvation.

Was die äußere Solvation anlangt, so scheint es, daß die Anwesenheit von Elektrolyten in der Lösung die Wahrscheinlichkeit der Orien-tierung der Dipole um die Ionen vermindert. Dieser letztere Einfluß, welcher die Viskosität einer Seifenlösung erniedrigen würde, ist sehr schwach und nur in den stark phenolierten Seifen-lösungen spürbar, d. h. in den Lösungen, wo man eine maximale Dispersion der Seife vermuten muß, also unter Bedingungen, wo nur die äußere Solvation auftritt.

Zusammenfassung.

In Fortsetzung gewisser früher ausgeführter Versuche über die gleichzeitige Wirkung eines Elektrolyten und eines Phenols auf die Viskosität alkalischer Seifenlösungen, wurden in der vor-liegenden Arbeit alkalische Na-Stearat- und Palmitatlösungen in Gegenwart gewöhnlichen Phenols und eines Elektrolyten mit gemeinsamem Kation (Chlorid, Bromid, Jodid und Nitrat) untersucht.

Die Gesamtergebnisse sind folgende:

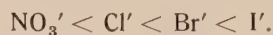
1. Obgleich das gewöhnliche Phenol einen geringeren Einfluß auf die Viskosität von Seifen-lösungen ausübt als die früher untersuchten Kre-sole, verursacht es doch in Na- und K-Stearat-lösungen in Gegenwart von Elektrolyten das Auf-treten ebenso ausgeprägter Viskositätsmaxima wie die Kresole. Die mit gewöhnlichem Phenol erhaltenen Ergebnisse bestätigen in allen Punkten die mit Kresol erhaltenen.

Die Analogie im Verhalten des gewöhnlichen Phenols und der Kresole zeigt, daß der Mechanis-

mus der gleichzeitigen Einwirkung von Elektrolyt und Phenol wahrscheinlich derselbe ist, welches auch die Natur des verwendeten Phenols sei.

2. Die Na-Chloride lassen in Gegenwart von Phenol in einer 0,2 n Na-Palmitatlösung bei 50 und 60° sehr ausgeprägte Viskositätsmaxima auf-treten. Das Palmitat verhält sich in Gegenwart von Elektrolyten vollkommen wie die Stearate, was die schon bei anderen Versuchen aufgestellte Hypothese stützt, daß sich in Anwesenheit eines Elektrolyten eine bestimmte Seife so verhält, als wäre sie der Abkömmling einer Säure mit einer längeren Kohlenstoffatomkette.

3. Die alkalischen Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate üben in äquimolarer Lösung auf die Viskosität nur in reinen Seifenlösungen und sol-chen, welche dem Viskositätsmaximum ent-sprechen, eine spezifische Wirkung aus. Die Anionen wirken nach ihrem Platz in der lyotropen Reihe:



In stark phenolierten Lösungen verschwindet der spezifische Einfluß der Anionen fast voll-ständig.

4. In stark phenolierten Lösungen verursacht der Elektrolyt ein schwaches, aber deutliches Sinken der Viskosität, was anzeigt, daß der Elektrolyt einen hemmenden Einfluß auf die äußere Solvation der dispersen Phase ausübt.

5. Der Koeffizient der Phenolverteilung zwischen Wasser und Benzin ist in Abwesenheit und Anwesenheit alkalischer Chloride derselben Normalität ungefähr der gleiche wie der bei der Untersuchung der Viskosität gefundene. Diese Feststellung zeigt, daß der große Einfluß der Elektrolyte auf die Viskosität phenolierter Seifen-lösungen nicht in ihrer aussalzenden Wirkung auf die in Wasser gelösten Phenole gesucht werden darf, sondern in einer tiefgreifenden Veränderung der Zahl und Struktur der Seifenteilchen, die sich in der Seifenlösung befinden.

Indem wir uns über alle Ergebnisse, die wir bei der Untersuchung der gleichzeitigen Einwir-kung eines Elektrolyten und eines Phenols auf die Viskosität von Seifenlösungen Rechenschaft geben, so haben wir einen wahrscheinlichen Me-chanismus für diese Wirkung skizziert, nach welchem der Elektrolyt einerseits die Vermehrung, sogar das Auftreten kolloider Teilchen, die einer starken Solvation fähig sind, in einer Seifen-lösung bestimmt und andererseits die Erhöhung der inneren Solvation dieser Teilchen als Folge ihrer Dehydratation hervorruft.

Aus der Abteilung Industrie der Siemens-Schuckert-Werke A.G. und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.G., Berlin.

Übermikroskopische Bestimmung der Teilchenzahl eines Sols über dessen aerodispersen Zustand.

Von G. Riedel und H. Ruska (Berlin). (Eingegangen am 11. Juli 1941)

I. Aufgabenstellung.

Die Übermikroskopie¹⁾ ist bisher vorwiegend dazu verwendet worden, kleinste Teilchen abzubilden, um ihre Größe und Gestalt festzustellen. Teilchenzählungen wurden nur vorgenommen, wenn es sich darum handelte, die Häufigkeitsverteilung ähnlicher Teilchen statistisch zu bestimmen²⁾. Aus einer solchen Statistik läßt sich auch, wenn die Konzentration des Sols bekannt ist, die Teilchenzahl in 1 ccm ermitteln³⁾, doch versagt diese Methode bei der allgemeineren Aufgabe der Teilchenzählung in Lösungen unbekannter Konzentration. Hierfür ist noch kein Verfahren bekannt. Indessen besteht an der absoluten Zählung besonderes Interesse, seit man mittels der Übermikroskopie in Ergänzung der lichtoptischen (ultramikroskopischen) Methoden bei der Auszählung die einzelnen Teilchen gleichzeitig vermessen und verschiedenartige Teilchen gut voneinander unterscheiden kann.

Das in der Lichtmikroskopie gebräuchliche Auszählen der Teilchen innerhalb eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens kann unter anderem wegen der Abdampfung der Flüssigkeit im Vakuum des Übermikroskopes nicht erfolgen. Die bislang stets notwendige Auftrocknung des zu untersuchenden Sols auf einen Objektträger führt zu einer ungleichmäßigen Verteilung der in der Flüssigkeit suspendierten Teilchen und macht eine unmittelbare quantitative Bestimmung unmöglich. Diese Lücke in der bisherigen Untersuchungstechnik soll das im folgenden näher beschriebene Verfahren schließen. Seine Anwendung bietet außerdem folgende Vorteile: Erstens ermöglicht es alle überhaupt in einer Flüssigkeit vorhandenen Teilchen, einschließlich etwa vorhandener niedermolekularer, nicht flüchtiger Stoffe im richtigen Mengenverhältnis in einem einzigen Bild zu übersehen, und zweitens ermöglicht es Auftrocknungen bestimmter Präparate stets in gleicher Form zu wiederholen. Beides ließen die bisher durchgeführten Verfahren nicht zu⁴⁾.

¹⁾ B. v. Borries und E. Ruska, *Erg. exakt. Naturwiss.* **19**, 237 (1940).

²⁾ B. v. Borries und G. A. Kausche, *Kolloid-Z.* **90**, 132 (1940).

³⁾ Siehe Versuchsbeispiel III, c, 1.

⁴⁾ Über die Eignung des neuen Verfahrens für Aerosoluntersuchungen soll später berichtet werden.

II. Prinzip der Lösung.

Bei der üblichen übermikroskopischen Untersuchung von kolloiden Lösungen wird ein Flüssigkeitstropfen auf einen Kollodiumfilm aufgetrocknet, der über eine Blendenbohrung von 0,03 bis 0,2 mm Durchmesser gespannt ist. Es besteht dabei nicht die Möglichkeit, den ganzen Flüssigkeitstropfen zu übersehen, weil der Tropfen größer ist als der freitragende Teil des Kollodiumfilms⁵⁾. In jedem Falle trocknet nur ein unbestimmter Ausschnitt des Tropfens über der Blendenbohrung auf. Die im Übermikroskop sichtbare Teilchenzahl kann infolgedessen weder auf eine bestimmte Schichtdicke der Flüssigkeit noch auf das Volumen des Tropfens bezogen werden. Um eine unmittelbare Zählung zu ermöglichen, ist es daher notwendig, aus kolloiden Lösungen Tröpfchen zu erzeugen und auf den Objektträgerfilm aufzubringen, die kleiner sind als dessen freier Durchmesser und möglichst so klein, daß sie auf dem Leuchtschirmbild des Übermikroskopes auch noch bei 30000- oder 40000facher Vergrößerung völlig zu übersehen sind (vgl. die Figuren). Am günstigsten sind Tröpfchen von 500 m μ bis 50 m μ Durchmesser, wie sie das Aerodispersoid der Ausgangslösung enthält. Man kann dann aus der Zahl der Teilchen im aufgetrockneten Tröpfchen unter Voraussetzungen, die noch besprochen werden, auf die Zahl der Teilchen im Sol schließen und damit die eingangs gestellte Aufgabe lösen.

III. Durchführung der Versuche.

Zur Erzeugung kleinster Tröpfchen wurden feinerstäubende Düsen verwandt, die zur Ausscheidung der größeren Tröpfchen gegen eine Prallplatte blasen. Eine entsprechende Ausscheidung der kleineren und kleinsten Tröpfchen durch Aufblasen auf den Objektträgerfilm ist jedoch nicht möglich, da es sich hier um Teilchen sehr geringer Masse handelt, die weder aus der ruhenden Luft merklich ausfallen, noch auf einem Luftstrom in den Weg gestelltes Hindernis in genügender Menge ausgeschleudert werden können. Man muß ihnen daher eine Beschleunigung quer zum Luftstrom in Richtung auf die entsprechend angeordneten Objektträgerfilme erteilen. Dies ermöglicht eine Anordnung, die ursprünglich

⁵⁾ H. Ruska, *Naturwiss.* **27**, 287 (1939).

zur quantitativen Abscheidung des atmosphärischen Aerosols entwickelt wurde, sich aber auch für die Aufgabe der übermikroskopischen Bestimmung der Teilchenzahl in kolloiden Lösungen als geeignet erwies. Der erzeugte Nebel durchströmt mit einer bestimmten Geschwindigkeit ein elektrisches bzw. thermisches Feld bestimmter Stärke, wobei je nach Ladung, Masse und Dichte bzw. nur nach Masse und Dichte die einzelnen Tröpfchen aus dem Luftstrom abgelenkt und auf die exponierten Objektträgerfilme abgelagert werden⁶⁾. Die durch Integration längs des Feldes mögliche quantitative Tröpfchenzählung des Nebels ist für die hier vorliegende Aufgabenstellung nicht erforderlich. Es genügt allein, mit einer solchen Anordnung kleinste Tröpfchen auf die Objektträgerfilme aufzubringen.

a) Vorversuche.

Bei geeigneten Expositionsbedingungen kann man auf jedem Objektträger eine größere Anzahl Tröpfchen niederschlagen, die sich bei der Betrachtung im Übermikroskop je nach der Zusammensetzung der zerstäubten Flüssigkeit entweder durch ihren Gehalt an niedermolekularen, nicht kristallisierenden Substanzen als dunklere Flecke vom umgebenden Film abheben (Fig. 1—3) oder

Fig. 1.
4944/41

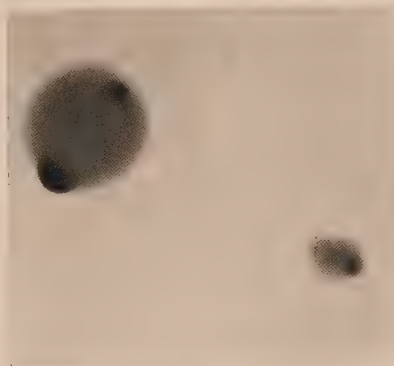


Fig. 2.
4972/41

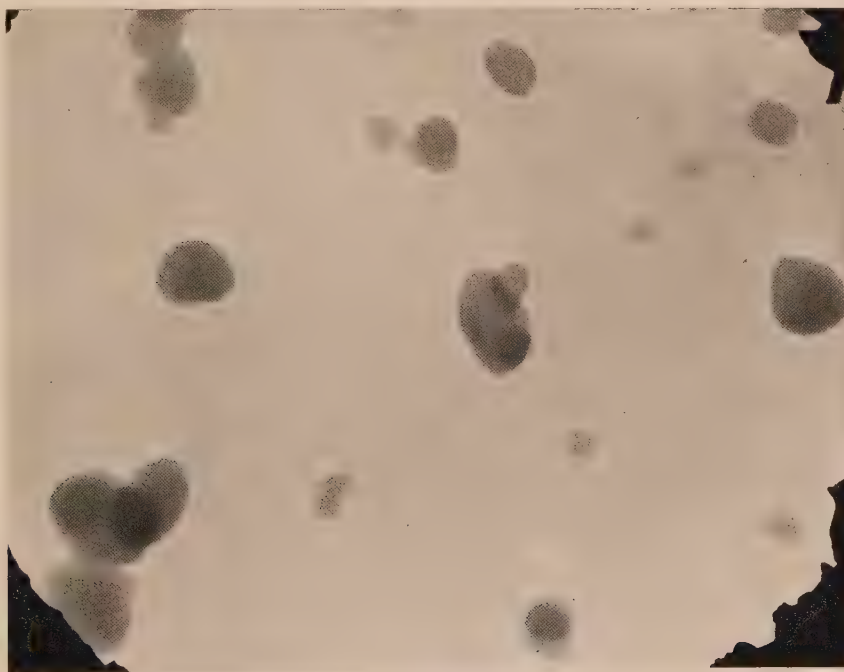


Fig. 3.
4947/41

Fig. 1 bis 3. Lösung von niedermolekularem Eiweiß nach der Zerstäubung im elektrischen Feld (el. F.) niedergeschlagen. Zunehmende Austrocknung der Tröpfchen. Übereinanderlagerung mehrerer halbstarrer Tröpfchen in Fig. 3; elektronenoptisch: 28000:1; Abbildung von Fig. 3: 42000:1.

⁶⁾ Über ein für diesen Zweck gebautes Gerät wird noch berichtet.

sich durch zentrische Anordnung einzelner kolloider Teilchen zu erkennen geben (Fig. 4—6). Die Zahl dieser kolloiden Teilchen läßt sich bei geeigneter Konzentration der Ausgangslösung leicht für jeden durch ein Tröpfchen entstandenen Fleck bestimmen (Fig. 5, 11, 12, 14, 15, 17). Nach Errechnung der Tröpfchengröße, worauf noch näher eingegangen wird, erhält man dann die gewünschte Teilchenzahl in der Raumeinheit der Ausgangslösung. Sind Salze in der zu untersuchenden Flüssigkeit

gelöst, so findet bei der Auftrocknung auf dem Objektträger eine Auskristallisation (Fig. 7, 14) und mitunter im Vakuum des Übermikroskops unter der Strahleinwirkung eine Sublimation statt (Fig. 8, 9, 10). Bei der Kristallisation treten je nach der sonstigen Zusammensetzung des Präparates und anderen Einflüssen entweder ein (Fig. 7, 14) oder mehrere Kristalle (Fig. 9, 10)

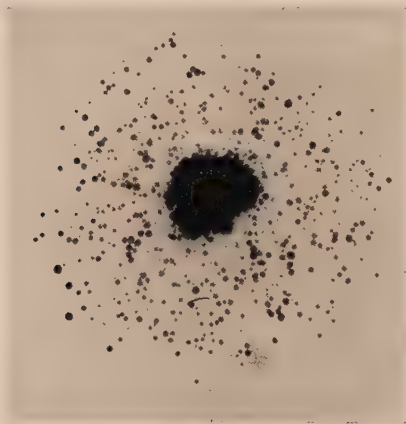


Fig. 4. 6341/41.

1proz. Goldsol ohne Salzzusatz, (el.F.); elektronenoptisch: 32000:1; Abbildung: 48000:1.



Fig. 5. 5444/41.

Wie Fig. 4 mit 1proz. LiCl, (el.F.); elektronenoptisch: 29000:1, Abbildung: 43500:1.



Fig. 6. 5631/41.

Wie Fig. 4 mit 5proz. LiCl, (el.F.); elektronenoptisch: 26000:1; Abbildung: 39000:1.

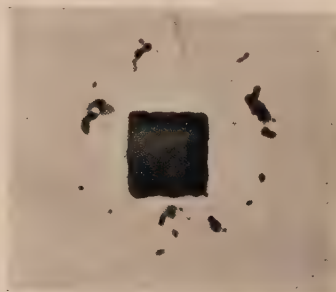


Fig. 7. 5435/41.

Kollargollösung mit 1proz. NaCl, (el.F.); elektronenoptisch: 29000:1; Abbildung: 43500:1.

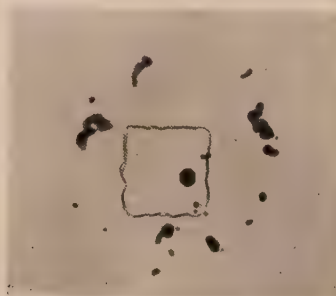


Fig. 8. 5437/41.

Wie Fig. 7 nach Sublimation des Kochsalzes; elektronenoptisch: 29000:1; Abbildung: 43500:1.

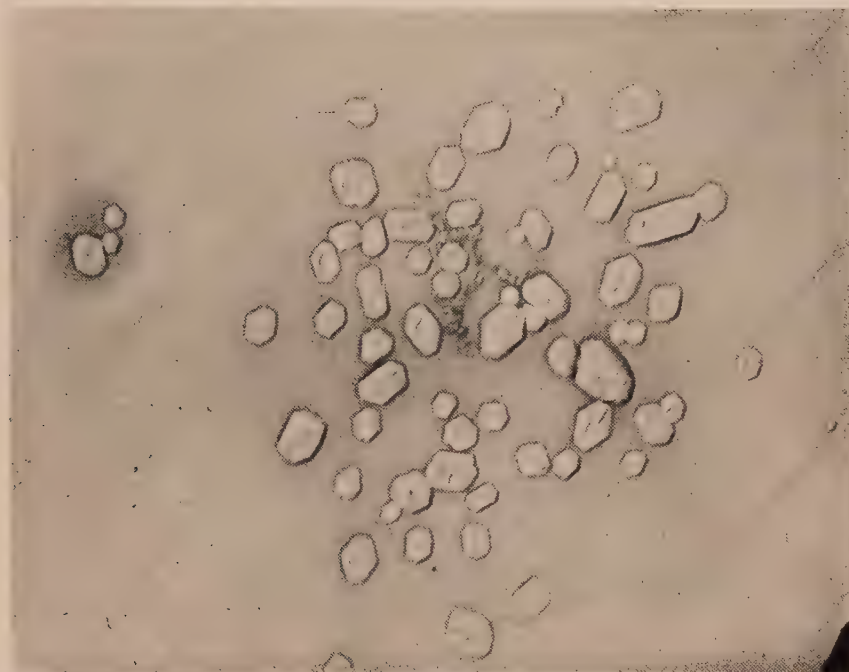


Fig. 9. 4655/41. Salzhaltige Lösung von niedermolekularem Eiweiß, (el. F.); elektronenoptisch: 24000 : 1; Abbildung: 36000 : 1.

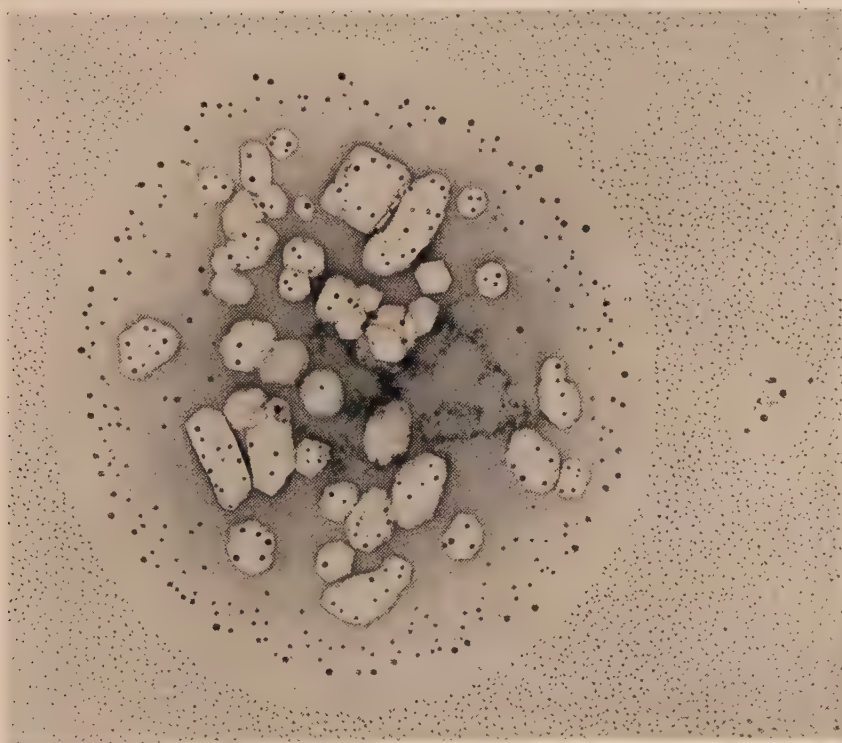


Fig. 10. 4524/41. Wie Fig. 9, nur daß der Film mit kondensiertem Metalldampf je nach dem Untergrund in verschiedener Verteilung beschlagen ist. Elektronenoptisch: 22000 : 1; Abbildung: 44000 : 1.

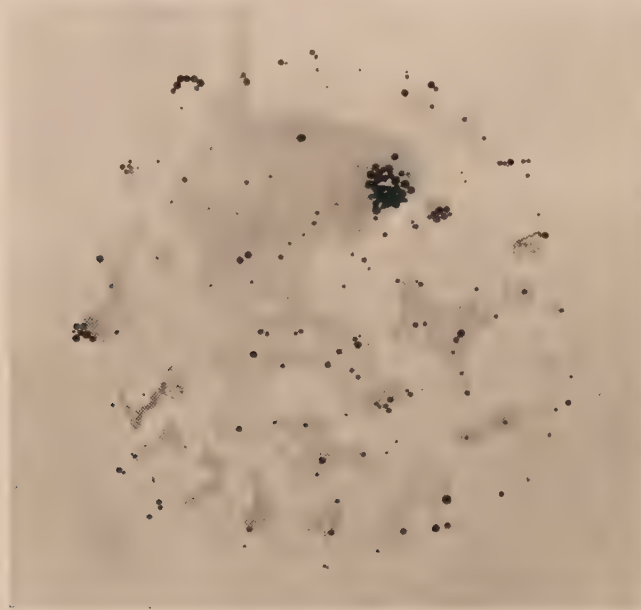


Fig. 11. 5673/41. 1proz. Goldsol mit 1proz. NaCl, ohne elektrisches oder thermisches Feld niedergeschlagen.
Elektronenoptisch: 27000 : 1; Abbildung: 40500 : 1.

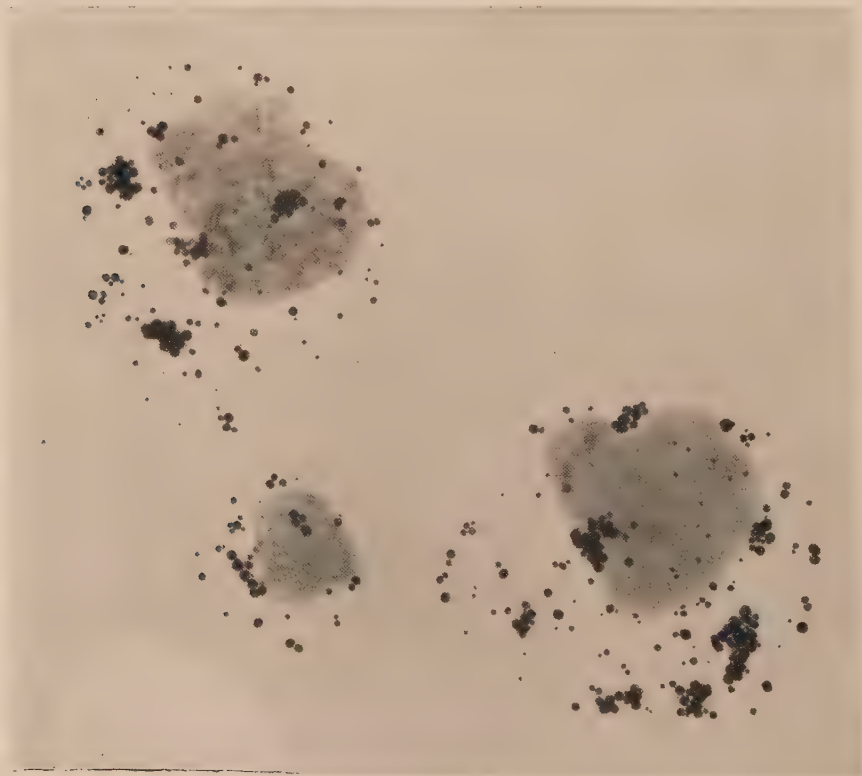


Fig. 12. 5639/41. 1proz. Goldsol mit 1 Proz. NaCl, (el.F.); elektronenoptisch: 35000 : 1; Abbildung: 70000 : 1.

mit gut ausmeßbaren Kantenlängen auf. Bemerkenswert ist an den Bildern, daß die Kristalle verschieden ausgerichtet sind, und zwar liegen sie z. B. bei der Kristallisation aus Kollargollösung auf der Fläche (Fig. 7), während sie bei der Kristallisation aus Lösungen mit niedermolekularen Stoffen vorwiegend auf der Spitze stehen (Fig. 9, 10). Unter besonderen Bedingungen können erkennbare Kristallformen fehlen (Fig. 11), oder es bilden sich Einzelkristalle schlecht bestimmbarer Form (Fig. 12), oder es treten sehr feinkörnige, eisblumenartige Kristallisationen ein (Fig. 13).



Fig. 13. 5950/41.

Salzhaltige niedermolekulare Eiweißlösung, (el. F.); elektronenoptisch: 27000:1; Abbildung: 54000:1.

Für die Ausbildung der Einzelkristalle ist sowohl die Art der zugesetzten Salze als auch die Art des Sols von Bedeutung. So bildet Kochsalz, wenn es aus einer Kollargollösung auskristallisiert, gut geformte Einzelkristalle (Fig. 7), aus Goldsol dagegen keine (Fig. 12). Setzt man aber dem kochsalzhaltigen Goldsol noch Lithiumchlorid zu, so finden sich nach dem Auftrocknen wieder typische Kristalle (Fig. 14). Daß dabei Mischkristalle aus NaCl und LiCl vorliegen, erkennt man an der feinen gitterartigen Struktur, die bei der Elektronenbestrahlung auftritt und deren Entstehung auf das verschiedene Verhalten der beiden Salzkomponenten zurückzuführen ist (Fig. 15). Bei einer Konzentration von 1 Proz. NaCl und 1 Proz. LiCl betragen unter unseren Versuchsbedingungen die Abstände der „Gitterstäbe“ von Mitte zu Mitte gemessen bei verschiedenen großen Kristallen stets $18 \text{ m}\mu^7$.

Bei der Untersuchung von Tröpfchen einer Kollargollösung, die im thermischen Feld nieder-

⁷⁾ Durch andere Mischungsverhältnisse und unter Hinzuziehung anderer Salze ist es wahrscheinlich möglich, die Gitterstababstände so weit herabzusetzen, daß man solche Gitter für die Bestimmung des Auflösungsvermögens von Elektronenmikroskopen verwenden kann.

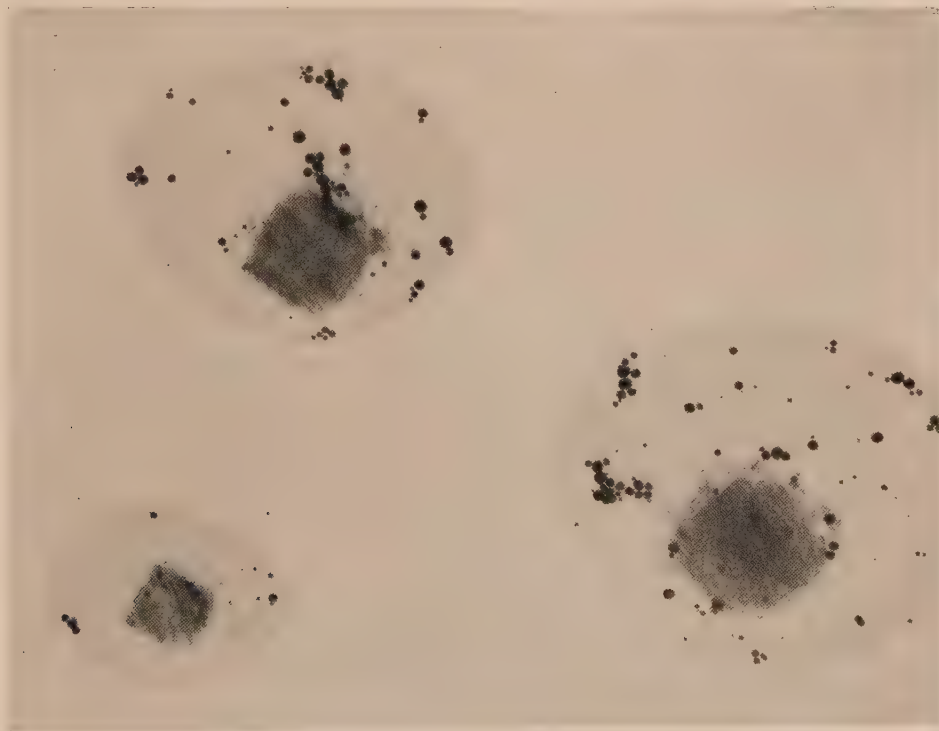


Fig. 14. 6423/41.

1 proz. Goldsol mit 1 Proz. NaCl + 1 Proz. LiCl, (el. F.); elektronenoptisch: 34000:1; Abbildung: 68000:1.

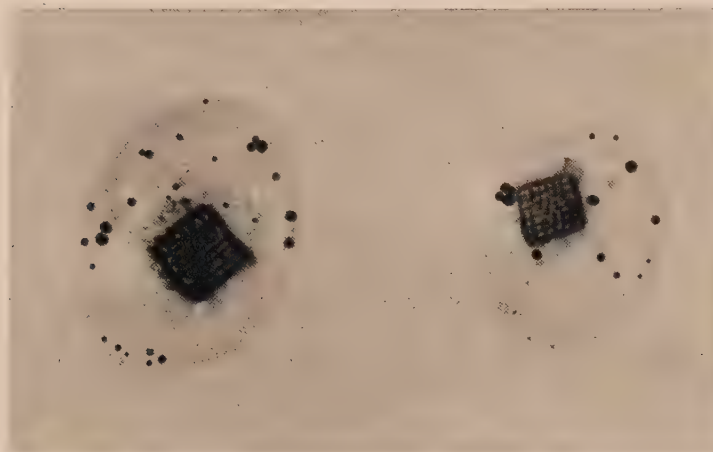


Fig. 15. 5633/41.

Wie Fig. 14; Mischkristall zum Teil sublimiert. Elektronenoptisch: 29000:1; Abbildung: 58000:1.



Fig. 16. 5257/41.

Kollargollösung im thermischen Feld (th. F.) niedergeschlagen. Elektronenoptisch: 13000:1.

geschlagen wurden, fanden sich häufig zwei ineinanderliegende Flecken mit verschieden dichter Auftrocknung der Silberpartikel (Fig. 16). Wahrscheinlich ist diese Erscheinung auf das Zusammenwirken der schlechten Benetzbarkeit der Kollodiumfilme mit der Oberflächenspannung auf den Tröpfchen zurückzuführen. Der äußere Kreis zeigt die Berührungsfläche des Tröpfchens nach dem Auffallen. Beim Auftrocknen flacht sich dann die Kuppe des Tropfens ab, bis die Oberflächenspannung stärker ist als das Haften

am Kollodiumfilm und dadurch eine Zusammenziehung des Resttröpfchens eintritt. Das zusammengezogene Tröpfchen bildet dann den inneren Fleck, der sich nach der Seite des stärksten Haftens aus der Mittellage verschiebt.

Die genau konzentrischen Doppeltröpfchen von Fig. 17 verdanken ihre Entstehung einer anderen Ursache. Tröpfchen, die, wie im vorliegenden Fall, höhere Konzentrationen (5 Proz.) des stark hygroskopischen LiCl enthalten, können nach dem Auffallen, wenn sie bei großer Luft-



Fig. 17. 5676/41.

1proz. Goldsol mit 5 Proz. LiCl, (el.F.); elektronenoptisch: 27000:1; Abbildung: 54000:1.

feuchtigkeit einige Zeit liegen, durch Wasseraufnahme wachsen. Wie man auf dem zum gleichen Versuch gehörenden Fleck von Fig. 6 sieht, ist der äußere Tröpfchenbereich, wenn man das Präparat sofort nach der Herstellung betrachtet, noch nicht vorhanden. Umgekehrt wie bei der Kollargollösung zeigt offenbar der innere Fleck die durch den dynamischen Druck des auffallenden Tröpfchens hergestellte Benetzungsfläche des Films, während die äußere Randzone des Flecks den Bereich des durch sein hygroskopisches Verhalten zeitweilig angewachsenen Tröpfchens darstellt. In diesem berührt der Tropfen den Film nur unvollkommen. Bei der stets erst im Vakuum eintretenden völligen Austrocknung geschieht dann folgendes: Das Tröpfchen zieht sich bei der ersten Wasserabgabe wieder bis zu der ursprünglich durch das Auffallen hergestellten intensiven Benetzungsfläche zurück, ohne daß in der Randzone Goldteilchen haften bleiben. Die weitere Auftrocknung über dem inneren Fleck bewirkt nur noch eine Abflachung, weil sich die Flüssigkeit von der hier gut benetzten Oberfläche des Kolloidfilms nicht in entsprechender Weise auf eine noch kleinere Fläche zurückziehen kann. Am inneren Rand des Flecks sind besonders reichlich Goldteilchen abgelagert. Diese Erscheinung kann teils mit der beschriebenen Wasseraufnahme und Wiederabgabe des Tröpfchens zusammenhängen, teils mit dem hohen Salzgehalt. Zum Vergleich zeigt Fig. 5 die Auftrocknung eines Tropfens mit 1 Proz. statt 5 Proz. LiCl, der eine gleichmäßige Verteilung der Kolloidteilchen aufweist, und Fig. 4 einen Fleck ohne Salzzusatz, in dem eine starke zentrale Anhäufung des Goldes vorliegt. Der Einfluß der Salze auf das Verhalten eines Kolloids kann auf diese Weise im sublichtmikroskopischen Bereich ausgezeichnet verfolgt werden.

b) Fleckdurchmesser und Tröpfchengröße.

Da man für quantitative Messungen außer der Teilchenzahl und Teilchengröße in den beschriebenen Flecken auch die vom Zerstäuber erzeugten Tröpfchengrößen kennen muß, aus denen die Flecken durch Auftrocknung entstanden, ist es notwendig, die Beziehungen zwischen diesen beiden Größen festzustellen. Je nach dem Dampfdruck des Lösungsmittels, der Temperatur und Feuchte des zurückzulegenden Luftweges und der zwischen Erzeugung und Niederschlagung der Tröpfchen vergehenden Zeit, werden die Tröpfchen in verschiedenem Ausmaß kleiner werden. Wegen der stark gekrümmten Oberfläche der feinen Tröpfchen ist der Dampfdruck des Lösungsmittels besonders hoch und läßt die Tröpfchen

besonders rasch abdampfen. Man sorgt deshalb dafür, daß sich die Tröpfchen bis zum abscheiden den Feld in einer mit Dampf des Lösungsmittels nahezu gesättigten Atmosphäre befinden und daß die Schwebezeit recht kurz ist.

Geschieht dies nicht, so können nach der Zerstäubung Tröpfchen aus hydrophilen Solen bis zum Gelzustand eintrocknen. Sie werden dann als halbstarre Gelpartikelchen niedergeschlagen. Auf Fig. 2 erkennt man, daß ein Teilchen, das sich beim Niederschlagen im elektrischen Feld gestreckt hatte, an den Polen bereits stärker eingetrocknet war als in der Mitte, so daß es sich beim Auffallen auf den Trägerfilm in typischer Weise verformte, während Fig. 3 vor dem Auffallen bereits gelartig starr gewordene Teilchen zeigt. Unter den hierbei eingehaltenen Bedingungen ist danach die Beziehung zwischen Tröpfchengröße und Fleckgröße nicht mehr sicher festzustellen. Bei Solen, die nicht hydrophil sind, tritt unter Umständen völlige Eintrocknung vor dem Niederschlagen ein.

Man kann nun, um die Versuchsbedingungen besser zu gestalten, künstlich den Dampfdruck des Lösungsmittels durch Beigabe bestimmter Substanzen erniedrigen. NaCl, MgCl und LiCl eignen sich wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften dafür besonders. Man erreicht durch den Salzzusatz, daß die Tröpfchengröße innerhalb des Versuchsfeldes, wie die weiter unten gegebene Darstellung zeigt, wenigstens annähernd erhalten bleibt. Ein Vergleich der Fig. 4, 12 und 14, die aufgetrocknete Tröpfchen eines 1proz. Goldsols ohne Salz, mit NaCl und mit LiCl + NaCl zeigen, läßt den Einfluß der Salze sofort erkennen. Die ohne Salz aufgetrockneten Flecke zeigen sehr viel mehr Gold pro Flächeneinheit als die mit Salz aufgetrockneten. Das Salz verhindert außerdem eine Zusammenballung des Goldes in der Mitte des aufgetrockneten Tröpfchens. Möglicherweise liegen in salzhaltigen, kleinsten Tröpfchen die Kolloidteilchen infolge der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung bevorzugt auf der Tröpfchenoberfläche, und zwar besonders dann, wenn es nur sehr wenige sind.

Da bei der Bestimmung des Verhältnisses zwischen Tröpfchengröße und Fleckgröße die absolute Tröpfchengröße wegen der verschiedenen starken Abdampfung ungleich großer Tröpfchen berücksichtigt werden muß, wurde für verschiedene Fleckdurchmesser die gesuchte Abhängigkeit bestimmt. Außerdem wurden verschiedene Salzzusätze berücksichtigt. Praktisch wird dabei so vorgegangen, daß ein seiner Konzentration nach bekanntes Goldsol ohne Salz und dann mit Salz-

zusätzen zerstäubt und niedergeschlagen wird. Aus der Menge des Goldsols in einem bestimmten Fleck läßt sich dann jeweils die zugehörige Tröpfchengröße errechnen, da das Verhältnis des Goldvolumens zum Tröpfchenvolumen bekannt ist.

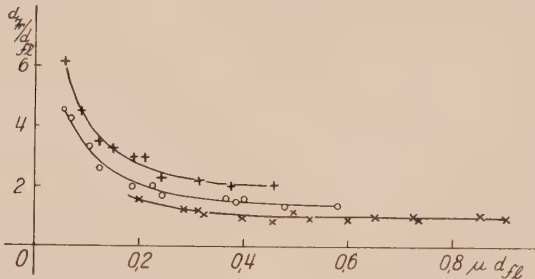


Fig. 18. Abhängigkeit des Quotienten des Tröpfchendurchmessers (d_T) zum Fleckdurchmesser (d_F) von der Größe des Fleckdurchmessers.

+ ... + = salzfreies Sol,
o ... o = Sol mit 1 Proz. NaCl,
x ... x = Sol mit 1 Proz. NaCl + 1 Proz. LiCl.

Zur Aufstellung der Kurven (Fig. 18), die das Verhältnis der Tröpfchengröße zur Fleckgröße in Abhängigkeit vom Fleckdurchmesser angeben, wurden für jeden Meßpunkt aus Flecken der angegebenen Größe die Teilchenvolumina und daraus die Tröpfchenvolumina eines 1proz. Sols bestimmt. Sind solche Kurven gewonnen, so läßt sich, wenn die gleichen Versuchsbedingungen streng eingehalten werden, die Teilchenzahl eines seiner Konzentration nach unbekannten Sols dadurch bestimmen, daß man die in einem Fleck aufgetrocknete Teilchenzahl auf das der Kurve nach zugehörige Tröpfchenvolumen bezieht.

c) Bestimmung der Teilchenzahl in der Volumeneinheit.

Die Zählungsversuche ergaben eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenen experimentellen Wegen erhaltenen Ergebnissen. Wir verwendeten eine Probe von kolloidem Gold, Heyden, die uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, und führten damit folgende Versuche durch:

1. Die Bestimmung der Teilchenzahl eines 1proz. Goldsols aus der Größenverteilung der Einzelteilchen. Entsprechend dem Vorgehen von v. Borries und Kausche⁸⁾ ermittelten wir für eine größere Zahl von Teilchen das mittlere Teilchengewicht. Es wurden dazu Aufnahmen von aufgetrockneten, mit dem Über-

mikroskop 35000fach vergrößerten Tröpfchen verwandt. Zur Auszählung gelangten einmal 1232 Teilchen und dann zur näheren Orientierung über die dazu erforderliche Menge noch andere 290 Teilchen. Als mittleres Teilchengewicht erhielten wir 4,4 bzw. $4,0 \cdot 10^{-17}$ g. Daraus ergibt sich eine Teilchenzahl von 2,3 bzw. $2,5 \cdot 10^{14}$ Teilchen in 1 ccm des benutzten 1proz. Goldsols. Es dürften danach, wie die obigen Verfasser auch zeigten, schon 200 Teilchen genügen, um ein Bild über die Größenverteilung zu erhalten. Der aus der Teilchenzahl sich ergebende mittlere Abstand der Teilchen im Goldsol beträgt 160 μ .

2. Die Bestimmung der Teilchenzahl eines 1proz. Goldsols unter Zuhilfenahme der Beziehung zwischen Fleckgröße und Tröpfchengröße. Benutzte man unter 1. die Ausmessung und Auszählung der Goldsolteilchen zur absoluten Teilchenzahlbestimmung, so geht man hier so vor, daß man die Fleckgröße abmißt, aus ihr nach der zugehörigen Kurve (Fig. 18) die Tröpfchengröße bestimmt und für dieses abgegrenzte Volumen die Teilchen einfach auszählt. Wenn sich bei etwaigem Reißen des Films der Fleckdurchmesser in einer Richtung verkürzt, wird mit dem größten Durchmesser gerechnet. Man erhält dann die gesuchte Zahl, wenn man die Zahl aus einem beliebigen Tröpfchen auf die Volumeneinheit umrechnet. Wie Fig. 19 zeigt,

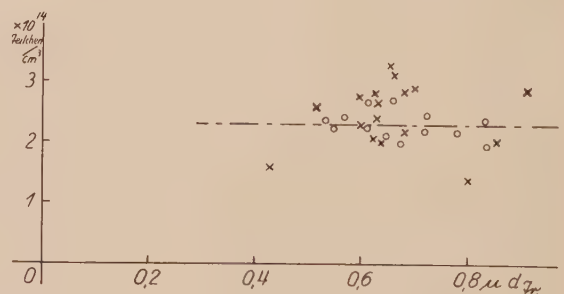


Fig. 19. Teilchenzahlen/ccm aus Flecken verschiedener Durchmesser, ermittelt über die Beziehung zwischen Fleckdurchmesser und Tröpfchendurchmesser (x) und über den Mischkristall des NaCl + LiCl-Zusatzes (o).

— — — — Teilchenzahl, ermittelt aus der Größenverteilung der Goldteilchen eines Sols bekannter Konzentration.

liegen die Zählergebnisse verschiedener Einzeltröpfchen sehr gut beieinander. Jedes Tröpfchen allein gibt schon die richtige Größenordnung der Zahl der Goldteilchen im Goldsol an, und nur 10–20 Tröpfchen müssen ausgezählt werden, um sich dem wahren Wert von $2,3 \cdot 10^{14}$ Teilchen auf wenige Prozent zu nähern. Die Methode ist also

⁸⁾ B. v. Borries und G. A. Kausche, Kolloid-Z. 90, 132 (1940).

sehr genau und zeigt die Zuverlässigkeit der Berechnung der Teilchenzahl über das Verhältnis von Fleckdurchmesser zu Tröpfchengröße. Zuverlässige Werte erreicht man besonders, wenn man das stark hygroskopische Lithiumchlorid als verdampfungsvermindernden Zusatz verwendet.

3. Die Bestimmung der Teilchenzahl eines 1proz. Goldsols unter Verwendung eines vermeßbar kristallisierenden Salzzusatzes. Da bei der Verwendung von LiCl zur Herabsetzung des Dampfdrucks der Tröpfchen keine vermeßbare Kristallisation eintritt (Fig. 5, 6, 17), muß für die vorliegende Aufgabe außer LiCl noch NaCl zum Goldsol zugesetzt werden. Es bilden sich dann die früher beschriebenen Kristalle mit quadratischer Grundfläche (Fig. 14, 15), deren Seitenlängen nach Fig. 20 ein konstantes Verhältnis zum Tröpfchendurchmesser haben. Der

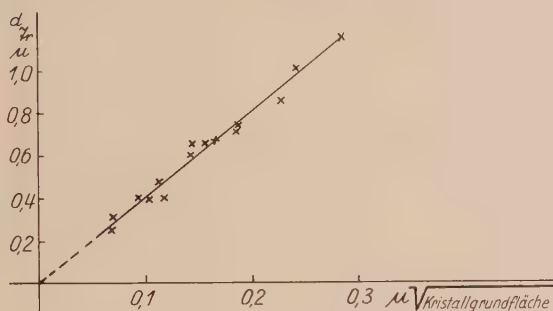


Fig. 20. Beziehung der Seitenlänge der Grundfläche des LiCl + NaCl-Mischkristalls zum Tröpfchendurchmesser.

Tröpfchendurchmesser wurde dabei nicht aus den Kurven von Fig. 18 über den Fleckdurchmesser, sondern aus dem Volumen der Goldteilchen über die bekannte Goldkonzentration und das Tröpfchenvolumen errechnet.

Es bietet sich also die Möglichkeit, den Tröpfchendurchmesser aus der Seitenlänge der Grundfläche des Mischkristalls ohne Kenntnis der Abdampfungsgröße zu erhalten. Die Teilchenzahl der Ausgangslösung pro Volumeneinheit erhält man dann, indem man aus einem beliebigen Fleck die Seitenlänge der Grundfläche des Mischkristalls ausmißt, in Fig. 20 den zugehörigen Tröpfchendurchmesser abliest und über das entsprechende Tröpfchenvolumen die Zahl der Goldteilchen des Flecks auf die Volumeneinheit bezieht.

Man kommt auf diese Weise wiederum zu der Zahl von $2,3 \cdot 10^{14}$ Teilchen in 1 ccm. Wie die Einzelwerte, die in Fig. 19 ebenfalls eingetragen sind, zeigen, erhält man bei der Verwendung der Beziehung zwischen Kristallgröße und Tröpfchen-

größe noch weniger streuende Werte als unter Zuhilfenahme der Fleckgröße.

Aus der Tröpfchengröße und der Salzkonzentration läßt sich die Höhe der Mischkristalle berechnen, deren Grundfläche auf den Flecken ausgemessen wurde. Es ergibt sich dabei, daß die Höhe geringer ist als die Seitenlänge des Grundquadrats, daß also keine Würfel vorliegen. Aus dem geradlinigen Verlauf der Kurve von Fig. 20 ist jedoch zu ersehen, daß das Verhältnis von der Seitenlänge der Grundfläche zur Höhe ebenfalls konstant sein muß.

4. Die Bestimmung der Teilchenzahl eines Goldsols unbekannter Konzentration. Zur Untersuchung eines Goldsols unbekannter Konzentration wird zunächst das Sol in üblicher Weise zerstäubt und niedergeschlagen. Die so auf dem Trägerfilm entstandenen Flecke werden dann im Übermikroskop daraufhin angesehen, ob die Teilchenzahl zur Auszählung zu hoch oder zu niedrig ist und ob Salze oder andere Fremdstoffen im Sol vorhanden sind. Je nach dem Ausfall dieser Vorprüfung wird das Sol um einen bekannten Betrag eingedampft oder verdünnt, falls erforderlich auch dialysiert und dann mit einem geeigneten Salzzusatz versehen. Aus einer uns unbekannten Einwaage von kolloidem Gold, Heyden, ermittelten wir auf den beiden zuletzt beschriebenen Wegen eine Teilchenzahl von $1,6 \cdot 10^{13}$ in 1 ccm. Tatsächlich lag eine 0,07proz. Lösung unseres vorher in 1proz. Lösung verwendeten Goldkolloids vor, die vor der Zerstäubung auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens eingengt wurde. Die ermittelte Teilchenzahl stimmt mit der aus der Konzentration zu erwartenden mit großer Genauigkeit überein.

Zusammenfassung.

Es werden Verfahren beschrieben, um mit Hilfe des Übermikroskops die absolute Teilchenzahl eines Sols zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wird das Sol fein zerstäubt, und die entstehenden Tröpfchen werden mittels elektrischer oder thermischer Felder auf Trägerfilme niedergeschlagen. Man erhält dann bei der Betrachtung im Übermikroskop den niedergeschlagenen Tröpfchen entsprechende Flecke auf dem Trägerfilm, die so klein sind, daß sie sich noch bei 40000facher Vergrößerung im Endbild übersehen lassen. Die darin befindlichen Kolloidteilchen lassen sich auf ein bestimmbares Volumen beziehen.

Das Verfahren ermöglicht — falls keine stark oberflächenaktiven Substanzen vorliegen — außer

der Teilchenzählung die Betrachtung sämtlicher Bestandteile eines Sols im richtigen gegenseitigen Mengenverhältnis und die sichere Herstellung gleichartiger Solauftrocknungen.

Die für die Teilchenzahlbestimmung erforderliche Beziehung zwischen den Durchmessern der bei der Zerstäubung entstandenen Tröpfchen und der aufgetrockneten Flecke wird unter Verwendung eines bekannten Sols festgestellt.

Außerdem wird ein Weg aufgezeigt, um aus einem zu dem Sol gegebenen, vermeßbar kristalli-

sierenden Salzzusatz auf die Tröpfchengröße zu schließen.

Beide Verfahren führten bei der Auszählung von kolloiden Goldteilchen in nur 10 bis 20 Flecken zu Ergebnissen, die untereinander und mit dem Wert sehr gut übereinstimmen, der über die Größenverteilung der Goldteilchen bei einem Sol bekannter Konzentration ermittelt wurde.

Über die Form der Auftrocknung feinster Tröpfchen und der in ihnen enthaltenen Bestandteile werden eine Anzahl Beobachtungen mitgeteilt.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Zentrallaboratorium der Aschaffener Zellstoffwerke Aktiengesellschaft, Pirna.

Gegenwartsprobleme der Holzchemie. II.

Chemische Beziehungen zwischen Lignin- und Kohlehydratanteil.

Von Th. Höpner (Pirna).

(Eingegangen am 26. April 1941)

Nachdem wir uns im ersten Teil (I) unserer Betrachtungen mit den Beweisgrundlagen für die Existenz einer besonderen Ligninsubstanz im Holzkörper beschäftigt haben, wollen wir nunmehr die Beziehungen derselben zum Kohlehydratanteil betrachten. Die Durchführung einer solchen Arbeit begegnet heute besonderen, zeitbedingten Schwierigkeiten. Ist es bei der großen Zahl der vorhandenen Fachzeitschriften und ihrer Verbreitung durch die verschiedensten Länder und Sprachen schon an sich nur unter besonders günstigen Umständen möglich, die in Frage kommenden Originalarbeiten auch nur einigermaßen vollständig zu beschaffen, so ist gegenwärtig die für unser Gebiet besonders wichtige amerikanische Fachliteratur vielfach überhaupt unzugänglich, und gegenüber der russischen Literatur bestehen nicht nur an sich besondere, in der Sprache begründete Schwierigkeiten, sondern diese wirken sich auch noch insofern ungünstig aus, als die dort erscheinenden Arbeiten der Kritik und Überprüfung in anderen Ländern noch viel zu wenig zugänglich sind, wodurch die Ergebnisse, selbst wenn sie sonst denselben Grad von Glaubwürdigkeit besitzen, doch nicht die gleiche Sicherheit beanspruchen können. Aus all diesen Gründen muß man sich leider öfter, als angenehm ist, mit der Benutzung von Referaten begnügen. Wo dies geschehen ist, ist es im Literaturverzeichnis durch Angabe der benutzten Stelle deutlich vermerkt.

Es handelt sich in den folgenden Ausführungen zunächst um die Frage des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins von chemischen Bindungen zwischen Lignin und Kohlehydraten, sodann um das Problem der Entstehung des Lignins aus kohlehydratartigen Substanzen entweder im Lebensprozeß der Pflanze selbst oder bei der nachträglichen Verarbeitung und Behandlung des Holzes.

Zu der ersten Frage hat unlängst Bailey (2) einen kurzen historischen Überblick gegeben, welcher zeigt, wie wenig positives Wissen auf diesem Gebiet bis in die jüngste Zeit vorlag.

Für das Vorhandensein von chemischen Bindungen spricht, wie schon früher betont, bereits der große Widerstand, den das Holz der Zerlegung in seine Komponenten entgegensetzt, sei es, daß man das Lignin, oder sei es, daß man den Kohlehydratanteil unter Zurücklassung des anderen Bestandteils zu lösen wünscht.

Wenn die Auslösung des Lignins auf Schwierigkeiten stößt, so muß dies zunächst freilich einfach mit dem hochmolekularen Charakter und der geringen Löslichkeit dieser Substanz selbst erklärt werden. Dagegen würde Löslichkeit in indifferenten Flüssigkeiten ohne Temperaturerhöhung die Abwesenheit von Bindungen beweisen, und in der Tat ist dieser Beweis neuerdings angeblich Brauns (3) bei einem nicht unerheblichen Teil des Tannenlignins (8 bis 10 Proz. desselben) gelungen. Die Nachrichten sind leider noch sehr unvollständig. Zunächst wird man daran denken, daß auch Freudenberg dem Fichtenholz mit Alkohol—Benzol kleine Ligninmengen (etwa 1 Proz. vom Holz, also über 3 Proz. des Lignins), mit Ameisensäure etwa dreimal soviel, entziehen konnte, die er als „ungeformtes Lignin“ bezeichnete, worüber schon im ersten Abschnitt berichtet wurde. Sodann bezieht sich wahrscheinlich auch auf das Brauns'sche „native Lignin“ eine Angabe von Harris (4), wonach bei der Auslösung hydrolytische Enzyme im Spiele sind. Damit würde auch diese Beobachtung ihre Beweiskraft verlieren; doch bleibt das Brauns'sche Lignin natürlich ein ausnahmsweise schonend gewonnenes Präparat, das seine Bedeutung für die Forschung behalten wird.

Hinsichtlich der freien Existenz des Lignins an sich weniger beweiskräftig sind die Versuche Bailey's (2), der mit Wasser—Butanol in gepufferter Lösung mit p_H 7 bei 158° das gesamte Aspenlignin und den größten Teil des Lignins von Jack Pine auslöste, da diese Behandlung immerhin einen recht brutalen Eingriff bedeutet. Für den restlichen Anteil des Kiefernignins (ca. 20 Proz. der Gesamtmenge), der

erst durch Zusatz von Alkali zum Aufschlußmittel löslich wird, fordert Bailey chemische Bindung an den Kohlehydratanteil, wobei das Pentosan ausdrücklich ausgeschlossen wird. Natürlich kann die Unlöslichkeit dieses Ligninanteils auch allein in seiner eigenen Natur begründet sein; auf alle Fälle aber liefern die vorstehenden Tatsachen keinen Gegenbeweis gegen das Vorliegen gegenseitiger Bindungen, und da bei allen anderen Trennungsv erfahren die Mitwirkung hydrolytischer Agentien zur Vervollständigung der Reaktion unvermeidlich zu sein scheint, so wird ihre Existenz doch zum mindesten wahrscheinlich.

Etwas leichter zu bewerten sind zunächst die Schwierigkeiten, die sich beim Auslösen der Zellulose aus dem Holz einstellen; denn hier wissen wir, daß die reine Zellulose von den verwendeten Lösungsmitteln (Cuproxam oder Äthylendiaminkupferoxyd) unbedingt aufgenommen wird. Andererseits sind hier von vornherein größere Widerstände zu erwarten, weil das Lignin die umhüllende, die Zellulose die umhüllte Substanz ist, und endgültig beantwortet ist die Frage bis heute nicht, ob diese Umhüllung nicht allein zur Erklärung der Tatsachen ausreicht. Immerhin sollte bei Abwesenheit chemischer Bindungen sich die Lösung durch feinste Vermahlung erzwingen lassen, und wenn dies nach Freudenberg (5) selbst in wässriger Suspension bei Gegenwart eines Quellmittels nur unvollkommen gelingt, so ist dies schon ein gewichtiges Argument für das Vorliegen chemischer Bindungen. Ein großer Teil der Zellulose geht freilich dabei in Lösung, und es entsteht die Frage, ob dieser Anteil unbedingt als frei zu betrachten ist, oder ob nicht vielmehr die sehr intensive Vermahlung schon zu einer teilweisen Zertrümmerung der Makromoleküle führen kann, so daß die mechanisch abgelösten Ketten- teile in Lösung gehen können. Staudinger und Dreher (6) haben ähnliche Gedankengänge mitgeteilt und diese besonders durch die Beobachtung gestützt, daß der Polymerisationsgrad bei dieser Molekülzer- schlagung tatsächlich merklich zurückgeht; nur weiß man wieder nicht, ob die zunächst unlöslichen Komplexe durch Bindung von Zellulose an Lignin oder durch Querverbindung der Zelluloseketten unter- einander entstehen. Gegen die vorstehende Auffassung spricht zunächst auch die Tatsache, daß sich nach Freudenberg (5) im Rückstand ein festes Mengen- verhältnis von Lignin und Zellulose einstellt, das nahezu 1:1 beträgt, und daß dieses Mengenverhältnis in auf ganz anderem Wege gewonnenen Präparaten (7) wiederkehrt (s. u.). Unerklärt bleibt in diesem Zu- sammenhang auch noch, daß aus der Lignozellulose Bailey's die Zellulose mit Kuproxam ausgezogen werden kann, während das Lignin erst nach Entfer- nung der Zellulose in neutralem Wasser—Butanol- Gemisch löslich wird. Die Substanz verhält sich insofern jedenfalls grundsätzlich anders als das ur- sprüngliche Holz und gestattet deshalb auch nur sehr mit Vorbehalt Rückschlüsse auf dieses.

Erfolgreicher als die rein chemischen Trennungs- methoden haben sich für die Erforschung der Be- ziehungen zwischen Lignin- und Kohlehydratanteil neuerdings biochemische Verfahren erwiesen. Die Tatsache, daß Mikroorganismen den einen oder anderen Teil bevorzugt angreifen, besagt natürlich nichts, weil hierbei doch Enzyme die entscheidende Rolle spielen. In manchen Fällen öffnen sich aber doch interessante Einblicke. So wird im allgemeinen die Zellulose im Holz schwerer angegriffen als in freier

Form. Diese Tatsache ist zum Ausgangspunkt ver- schiedener Versuche gemacht worden.

So ließen Waksman und Cordon (9) in Äthanol gelöstes Alkali- und Phenollignin auf gemahlenem Filtrierpapier eintrocknen. Die Faser war jetzt von einer künstlichen Ligninhülle umgeben, die entweder mechanisch oder septisch die Zellulose schützen konnte. Die so behandelte Zellulose erwies sich jedoch gegen die Zerstörung durch Pilze vollkommen unge- schützt, und es wird dadurch wahrscheinlich, daß der im Holz beobachtete Schutz auf andere Weise, eben durch chemische Bindung an das Lignin, zu erklären ist. Umgekehrt fanden Virtanen, Koistinen und Kiuru (10), daß die Fermentierbarkeit der Zellulose im Birkenholz durch thermophile Bakterien mit dem Zerteilungsgrad des Holzes deutlich anstieg, daß ferner Fichtenholz, das nur schwach mit Sulfitleuge aufge- schlossen war und noch über die Hälfte des ursprüng- lichen Lignins enthielt, stark angegriffen wurde. Sie schlossen daraus auf eine rein mechanische Schutz- wirkung des Lignins im Holz. Beweisend dürfte der Schluß nach allem bisher gesagten jedoch nur dann sein, wenn es im feinstvermahlenen Holz gelingen würde, einen vollständigen Abbau der Zellulose unter Zurücklassung von reinem Lignin zu erzielen. Anderenfalls wird man dem hier gezogenen Schluß mit Recht wieder die Auffassung von Staudinger und Dreher entgegenhalten.

Zu eindeutigeren Resultaten gelangte auf bio- chemischem Wege neuerdings Ploetz (7, 11, 12, 13), und zwar bei Verwendung des isolierten Verdauungs- saftes der Weinbergschnecke bei 37° und einem pH- Wert von 4,7. Es handelt sich hier also um ein denk- bar schonendes Trennungsv erfahren, dessen Wirkung bei stark verholztem Material durch Vorbehandlung mit Äthylendiaminkupferoxyd unterstützt wurde.

Nach der ersten Arbeit (7) wurden aus Lindenholz durch diese Vorbehandlung 39 Proz. der Einwaage gelöst, wovon 12,7 Proz. fällbar waren, 26,3 Proz. da- gegen nicht. Die Elementaranalyse des Rückstandes blieb dabei scheinbar ziemlich unverändert; gleich- wohl fand sich hier das Lignin etwas, die Zellulose stark angereichert. In erster Linie waren Pentosane in Lösung gegangen. Die Fällung enthielt mehr Lignin als das Holz, mehr Pentosan und auch etwas mehr Methoxyl als dieses, das offensichtlich zum Teil an ligninfreie Substanz gebunden war. Das aus den 3 Anteilen: Holz, Rückstand und Fällung gewonnene Lignin unterschied sich ein wenig in der Zusammen- setzung, auch im Methoxylgehalt.

Auf die drei genannten Fraktionen wurde nun das Schneckenferment zur Anwendung gebracht. Das Holz wurde sehr schwer, zu 14 Proz., der Rückstand ebenfalls sehr langsam, zu 18,6 Proz., die Fällung viel leichter, zu 61,2 Proz. hydrolysiert. In Lösung gingen offenbar zunächst nur Kohlehydrate, und zwar aus dem Holz Hexosane und Pentosane in demselben Ver- hältnis, in dem sie hier vorliegen, aus dem Rückstand sämtliche Hemizellulosen und aus der Fällung eben- falls überwiegend Pentosan. Im ungelösten Rest reichert sich also in jedem Fall das Lignin an, und zwar stellen sich wieder ganz bestimmte Zahlenver- hältnisse ein, indem aus dem Rückstand ein Komplex erhalten wird, in dem auf 1 Teil Lignin 3 Teile Zelu- lose kommen, aus der Fällung ein solcher mit dem Verhältnis 1:1.

Durch eine besondere Arbeit (11) wird nach- gewiesen, daß die schwere Angreifbarkeit der Zellulose im Holz durch Fermente nicht etwa durch einen

grundsätzlich verschiedenen Zustand der umgefällten und der nicht umgefällten Zellulose bedingt ist. Es muß also eine mechanische Behinderung oder chemische Bindung vorliegen. Interessant ist endlich, daß die Pentosane zwar gelöst, aber nicht vollkommen hydrolysiert werden, was mit ihrer geringeren physiologischen Bedeutung erklärt wird.

Leichter erfolgt die Trennung bei jungen pflanzlichen Geweben (Mark und Bast von Holunder und Araukarie) (12) auch ohne Vorbehandlung mit Äthylendiaminkupferoxyd. Hier geht Pentosan bevorzugt in Lösung. Lignin reichert sich zunächst im Rückstand an, und endlich verbleiben je nach der Widerstandsfähigkeit des Materials und der Intensität der Behandlung Komplexe mit dem Mol- bzw. Bausteinverhältnis von Lignin:Kohlehydrat = 1:3 oder 1:1. Da das Molgewicht des Ligninbausteins nach Freudenberg zu 168 angenommen wird, dasjenige der Zellulose 162 ist, so gibt das Gewichtsverhältnis nahezu auch das Verhältnis der Bausteine an. Die Zahlenverhältnisse sind also die gleichen, wie sie beim Holz auf etwas umständlicherem Wege auch erreicht wurden. Merkwürdig ist, daß der Kohlenstoff- und Methoxylgehalt des Lignins aus dem Abbaurückstand mitunter stark vermindert ist, auch wenn bei der Behandlung kein Lignin in Lösung ging, was wohl nur mit Hydratationsvorgängen im später näher zu kennzeichnenden Sinne erklärt werden kann. Der Gesamtkohlenstoffgehalt des Rückstandes dagegen steigt regelmäßig deutlich an.

Besonders wichtig ist die später (8) mitgeteilte Tatsache, daß auch der 1:1-Komplex noch weiter in Lösung gebracht werden kann, wobei aber der verbleibende Rückstand seine Zusammensetzung nicht mehr ändert, so daß die Substanz sich tatsächlich wie ein chemisches Individuum verhält.

Endlich wurde auch beim Lindenholz (13) das Verhältnis der beiden aufgefundenen Komplexe zueinander noch näher charakterisiert. Durch verstärkte Einwirkung von Äthylendiaminkupferoxyd gelang es nicht nur, einen wesentlich größeren Anteil des Holzes in Lösung zu bringen, sondern der Rückstand lieferte nunmehr beim enzymatischen Abbau nicht mehr den 1:3-, sondern den 1:1-Komplex, und dieser ging wiederum zum Teil in Lösung, ohne daß sich die Zusammensetzung des Rückstandes änderte, ja er ließ sich sogar, wenigstens zum größten Teil, unverändert aus Äthylendiaminkupferoxyd umfällen. Auch die aus der ersten Vorbehandlung des Holzes erhaltene Fällung gab, wenn auch erst auf Umwegen, den 1:1-Komplex. Die beim enzymatischen Abbau mit in Lösung gehenden Ligninanteile liegen nun wahrscheinlich auch in Form dieses Komplexes vor.

Aus der Gesamtheit dieser aufschlußreichen Arbeiten geht als wesentlich hervor, daß erstlich im verholzten Pflanzenmaterial wirklich eine besonders kohlenstoffreiche Substanz, also ein Lignin, vorgebildet ist. Dieses Lignin ist jedoch nicht einheitlich, und aus den Mutterlaugen der Säurefällung aus Äthylendiaminkupferoxyd wurde sogar ein Lignin mit nur 3,3 Proz. Methoxyl isoliert. Weiter aber zeigt sich, daß zwischen Lignin- und Kohlehydratanteil widerstandsfähige Komplexverbindungen existieren, wobei der 1:3-Komplex unter geeigneten Bedingungen in den 1:1-Komplex übergeht. Beide Komplexe bestehen also nicht nebeneinander, sondern der erste ist dem zweiten übergeordnet. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen Bailey's wird festgestellt, daß Pentosane nicht zu den integrierenden Bestandteilen

solcher Komplexe gehören. Endlich ist es wichtig zu betonen, daß die Isolierung von reinem Lignin auf enzymatischem Wege nicht gelungen ist.

Von der rein chemischen Seite ist in bezug auf das Verhältnis von Lignin- und Kohlehydratanteil Friese zu interessanten Ergebnissen gekommen. In einer Reihe von Arbeiten (14, 15, 16, 17) entwickelte er das Verfahren der sog. Sulfazetolyse, bei der Holzmehl mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure behandelt wird. Polymere Kohlehydrate werden weitgehend abgebaut und in Chloroformlösliche Azetylderivate verwandelt, während Ligninsubstanzen in wasserlösliche Sulfosäuren übergehen. Weiter (18) werden die Bariumsalze der letzteren durch Methanol fraktioniert gelöst, worauf der Rückstand in wässriger Lösung weiter durch Ultrafiltration aufgeteilt wird. An verschiedenen Stellen wurden bei diesen Arbeiten Fraktionen erhalten, die offensichtlich Verbindungen von Lignin- und Kohlehydratanteilen enthielten. Besonders deutlich war dies im methanollöslichen Anteil der Bariumsalze bei der Aufarbeitung von Stroh der Fall. Die Fraktion wurde nochmals in Pyridin mit Essigsäureanhydrid azetyliert und aus dem hierbei in Lösung gegangenen Anteil die Azetylzucker mit Äther entfernt. Der so sicher von Kohlehydraten befreite Rest (4–10 Proz. des Materials), der in Chloroform und Wasser löslich war, lieferte nach Spaltung mit Schwefelsäure erneut eine Fraktion, die frei war von Schwefel und Methoxyl und durch ihr Verhalten bei der Azetylierung als Zuckersubstanz gekennzeichnet werden konnte. Weiter wurde bei der Sulfazetolyse von Fichtenholz mit ungenügenden Schwefelsäuremengen ein Rückstand erhalten, der Lignin- und Zuckersubstanz noch in demselben Verhältnis enthielt wie das ursprüngliche Holz und durch Schwefelsäure in die Komponenten gespalten werden konnte.

Ein ähnliches Verhalten zeigte auch das Buchenholz (19). Außerdem wurde hier an derselben Stelle des Arbeitsganges wie beim Stroh eine Fraktion erhalten, die zunächst keine freien Zuckersubstanzen enthielt, sich aber hydrolytisch, wenn auch schwer, in Lignin- und Kohlehydratanteil spalten ließ.

Aus diesen Arbeiten sind noch zwei Feststellungen besonders wichtig. Erstens gibt Friese an, daß bei Berücksichtigung der Sulfogruppen der bei der Sulfazetolyse erhaltene Ligninanteil mengenmäßig dem gewöhnlichen Säurelignin durchaus entspricht, und zweitens wird festgestellt, daß bereits isoliertes Salzsäure- und Schwefelsäurelignin bei der Sulfazetolyse nicht, Freudenberg- und Tornesch-Lignin nur in Spuren gelöst wird. Danach würde bei den üblichen Ligninbestimmungsverfahren ein quantitativ richtiges Resultat, jedoch eine qualitativ veränderte Substanz erhalten. Da gleichwohl Schwefelsäurelignin bei der Sulfazetolyse ebenso viel Schwefel aufnimmt wie das unveränderte Lignin im Holz, so müssen die sulfonierbaren Gruppen im Säurelignin noch intakt sein. Es wird deshalb vermutet, daß der die Unlöslichkeit bedingende Kondensationsvorgang an denjenigen Stellen einsetzt, an denen zuvor die Kohlehydrate gebunden waren. Endlich ist erwähnenswert, daß die nicht mehr ultrafiltrierbaren Anteile der Bariumsalze bei Fichte, Kiefer, Buche und Stroh praktisch übereinstimmende Elementaranalysen aufwiesen.

Interessanterweise konnten nun ähnliche Lignin-Kohlehydrat-Komplexe auch aus technischer Sulfite-Abgabe (20) gewonnen werden. Aus dem Trocken-

rückstand der nachhydrolysierten Ablauge von Fichte wurden zunächst die freien Kohlehydrate durch Methanol entfernt. Bei nachfolgender Azetylierung der ultrafiltrierbaren Anteile des Rückstands wurde nur noch ganz wenig Essigsäure aufgenommen, worauf mit Äther oder Chloroform auch nur noch wenig oder nichts in Lösung ging. Freie Zuckerstoffe waren also sicher nicht mehr vorhanden. Gleichwohl wurden durch Schwefelsäure unter ziemlich scharfen Bedingungen von neuem schwefel- und methoxylfreie Substanzen abgespalten, die mitunter auch Fehling'sche Lösung kräftig reduzierten und sich bei der Azetylierung wie Zuckerstoffe verhielten, vgl. (89).

Später gelang dieselbe Aufteilung auch bei der Buchensulfitlauge (21). Wieder wurde der Trockenrückstand durch Methanol von freien Zuckerstoffen befreit und der Rückstand in wässriger Lösung der Ultrafiltration unterworfen. Das eingedampfte Ultrafiltrat lieferte bei der Azetylierung keine Azetylzucker mehr, wohl aber wurden solche durch Sulfazetolyse daraus abgespalten, und zwar scheint es sich hier immerhin um etwa 2 Proz. des gesamten Trockenrückstandes an gebundenem Zucker gehandelt zu haben.

Grundsätzlich zu demselben Ergebnis wie die Sulfazetolyse führte auch die Nitrierung des Holzes (22) in Eisessig-Essigsäureanhydrid. In 165 Proz. Ausbeute wurde ein Nitroholz mit 10 Proz. Esterstickstoff und 12,5 Proz. Gesamtstickstoff erhalten. Fraktionierte Lösung der so behandelten Substanz gelang ebenso mangelhaft wie bei methyliertem oder azetyliertem Holz, obwohl isoliertes Törnesh-Lignin sich nach der Nitrierung in Azeton in weit stärkerem Maße löste. Auch hierin wird mit Recht eine Stütze für die chemische Verknüpfung der Komponenten im Holz gesehen. Vollkommen löslich wurde das Produkt durch Verseifung mit methylalkoholischem Natriummethylat. Etwa die Hälfte ging dabei unmittelbar in Lösung, der Rückstand löste sich in Wasser, hinterließ jedoch bei der Ultrafiltration einen ungelösten Rest von ca. $\frac{1}{3}$ seiner Menge. Später (23) konnten auch aus diesem Rückstand Zuckeranteile abgespalten werden, die mit den gewöhnlichen Reagenzien nicht nachzuweisen waren, vgl. (90).

Im ganzen liegt hier zweifellos ein bemerkenswerter Fortschritt in der Entwicklung der Holzchemie vor. Gerade deshalb aber erscheint die Berücksichtigung aller möglichen Bedenken geboten. Da ist zunächst die Frage aufzuwerfen, ob in einem Medium, wie es bei der Sulfazetolyse vorliegt, nicht auch solche Komplexe durch Wasserentziehung aus den beiden Bestandteilen entstehen können. Dies gilt natürlich nur bei der direkten Verarbeitung von Holz. Bei den Bestandteilen der Sulfitablauge würde ein solcher Einwand sehr künstlich erscheinen; denn der Sulfitaufschluß findet in sehr verdünnter wässriger Lösung statt. Hier sind allerdings die in solchen Komplexen nachgewiesenen Zuckermengen im Vergleich mit der Gesamtmenge der Laugenzucker außerordentlich gering, so daß eine nähere Charakterisierung der beteiligten Zucker bisher offenbar auch nicht möglich war. Die Schwierigkeiten, die gerade die Sulfitablauge der Forschung entgegengesetzt, sind genügend bekannt.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit Friese's Sulfazetolyse besitzt das von Freudenberg und Keller (24) zur Aufteilung von Fichtenholz benutzte Verfahren, bei dem Pyridin-Schwefeltrioxyd zur Anwendung kommt. Auch hier werden Zwischenfraktionen erhalten, die Fehling'sche Lösung erst nach Hydrolyse reduzieren, aus denen also offenbar noch Zucker-

stoffe abgespalten werden. Es dürften hier ähnliche Komplexe vorliegen wie bei Friese; doch handelt es sich bei der Arbeit anscheinend nur um eine vorläufige Mitteilung, die im einzelnen noch nicht diskutiert werden kann.

Die Erscheinung, daß mit hochkonzentrierter Salzsäure zunächst Ligninanteile mit in Lösung gehen, die erst später wieder ausfallen, ebenso wie die starke Neigung des Salzsäurelignins zur Zurückhaltung von Pentosan ist schon von Hägglund (25) durch die Annahme von Lignin-Kohlehydrat-Bindungen gedeutet worden. Daß mit Schwefelsäure bei Buchenholz ebenfalls zunächst große Ligninmengen in Lösung gehen, haben wir schon erwähnt. Das Verhalten der Pentosane kann nach den von Wiechert (26) mitgeteilten Beobachtungen wohl auch ohne die Annahme solcher Bindungen erklärt werden. Zwingend sind auch die aus dem nachträglichen Ausfällen von Lignin bei der Säurehydrolyse gezogenen Schlüsse nicht, da es sich auch einfach um Polymerisationsvorgänge an zunächst löslichen Ligninanteilen handeln kann.

Die verschiedenen geschilderten Versuchsergebnisse zu einem einheitlichen Gesamtbild zusammenzufassen, erscheint vor der Hand unmöglich. Daß Bindungen zwischen Lignin- und Kohlehydratanteil bestehen, wird man grundsätzlich kaum mehr bezweifeln können; doch wird man aus morphologischen Gründen immer noch geneigt sein, dieselben auf einen verhältnismäßig kleinen Anteil beider Komponenten zu beschränken. Nach den Versuchen von Ploetz aber scheint der größte Teil, wenn nicht die Gesamtmenge des Lignins sowohl als auch der eigentlichen Zellulose in Komplexen von festen Mengenverhältnissen zu stecken, und hier versagt offenbar der Einwand, daß die schwere Lösbarkeit der Holzbestandteile lediglich durch den hochpolymeren Charakter jedes Abteils für sich bedingt sei. Lignin und Zellulose müssen vielmehr aneinander gebunden sein. Dabei macht die Vorstellung, daß die Makromoleküle der Zellulose etwa nur mit einem Ende am Ligninmolekül verankert sein sollten, noch insofern Schwierigkeiten, als kaum einzusehen ist, wieso die Verhältnisse an dieser, für den größten Teil der Bausteine so weit entfernten Stelle die Lösbarkeit derselben voneinander so stark beeinflussen sollen. Gerade beim Angriff von Enzymen ist dies schwer einzusehen.

Über die mögliche Art der Bindung können an dieser Stelle noch keine Überlegungen angestellt werden. Fest steht jedenfalls, daß sie unter geeigneten Umständen sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien gelöst werden können. Doch dürfte sich im Einzelfall noch kaum entscheiden lassen, ob die einzelnen Glieder der Zelluloseketten leichter voneinander oder vom Ligninanteil zu trennen sind.

Im ganzen sind die Schwierigkeiten trotz aller neuen Ergebnisse jedenfalls immer noch so groß, daß man den Versuch Hilpert's, die ganze Holzchemie auf eine andere Grundlage zu stellen, durchaus verstehen kann. Dieser Versuch soll uns im nächsten Abschnitt beschäftigen. Dabei sind wir uns bewußt, daß wir den Arbeiten Hilpert's insofern nicht mehr ganz gerecht werden können, als wir einen Teil der durch seine Forschungen angeregten Arbeiten anderer bereits vorwegnehmen mußten. Auch wo diese Arbeiten zu entgegengesetzten Schlüssen geführt haben, darf der Wert solcher Anregungen nicht verkannt werden.

Hilpert betrachtet das Lignin nicht als eine in der Pflanze vorgebildete Substanz, sondern als ein Reaktionsprodukt, das durch die üblichen Aufschluß-

verfahren aus Stoffen entsteht, die mutmaßlich den Charakter von methylierten Kohlehydraten tragen. Ligninartige, wenn auch methoxylfreie Substanzen von sehr ähnlichem Charakter entstehen beispielsweise aus Xylose und Fruktose bei Behandlung mit 72proz. Schwefelsäure in beachtlicher Menge (27). Entsprechend wird auch die Ligninbildung aus Pflanzenstoffen bei Behandlung mit Chlor oder mit organischen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Salzsäure erklärt. Insonderheit wird dies am Dioxanverfahren (28) erläutert. Wenn die Auffassung zutrifft, so sollte es möglich sein, beim Verzuckern der Holzsubstanz die Ligninbildung weitgehend zu vermeiden. Bei Behandlung mit 72proz. Schwefelsäure gelang dies nun in der Tat, und zwar durch Senkung der Reaktionstemperatur, sowohl bei den einfachen Zuckern als auch bei gewissen Pflanzenstoffen (29). Beim Stroh verblieben bei -10^0 nur ganz geringe, zumeist aus Asche bestehende Reste. Beim Verdünnen der Lösung schieden sich sodann Niederschläge aus, deren Elementarzusammensetzung auf die Formel $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ gedeutet wird. Die Existenz des Strohlignins wird deshalb ganz abgelehnt. Freilich müssen die zugrunde liegenden Zucker, wie Hilpert selbst anerkennt, noch empfindlicher sein als die Fruktose. Gar nicht der klassischen Theorie entsprechend verhielten sich auch die Blätter der Laubbäume (30), die reichliche Ligninmengen mit sehr wenig Methoxyl lieferten, die mit den üblichen Aufschlußreagenzien (Natronlauge, Natriumbisulfid, Chlor und Natriumsulfid) nicht oder nur unvollkommen abgetrennt werden konnten. In diesem Fall trat auch bei -10^0 mit Säuren Ligninbildung auf.

Daß auch Spargel- und Gerstenkeimlinge (31) sich nicht der alten Theorie fügen, daß also keineswegs zuerst ein Zellulosegerüst da ist, das nachträglich verholzt, erscheint heute nicht mehr so auffallend. Nicht einmal die wachsenden Baumwollhaare (32) bestehen ja aus reiner Zellulose. Es wäre hier auch an ältere Arbeiten von Pringsheim (33) zu erinnern, der bei der Hydrolyse der Gerüstsubstanz von Kohlarten auf große Schwierigkeiten stieß und schließlich auffallend große Mengen von Fruktose darin nachwies. Junges Pflanzenmaterial wird allgemein nach anderen Gesichtspunkten zu behandeln sein wie das Holz.

Beim Sulfitaufschluß von reifem Stroh wurde von Hilpert (34) ein noch sehr ligninreicher Zellstoff erhalten, dem das Lignin weder durch Natronlauge noch durch Hypochlorit restlos entzogen werden konnte, obwohl im letzteren Fall ein reinweißes Produkt von der Elementarzusammensetzung der Zellulose gewonnen wurde. Es wird daraus wiederum geschlossen, daß dieses Lignin ursprünglich in der Form empfindlicher Kohlehydrate vorliegt. Besonders bemerkenswert ist, daß auch ein isoliertes, wasserlösliches Strohxytan noch ligninartige Niederschläge von zum Teil recht hohem Methoxylgehalt lieferte (35).

Auf dem Boden einer solchen Auffassung lag es nahe, der ursprünglichen Substanz mit den in der Zuckerchemie bewährten Methoden zu Leibe zu gehen. Unvorbehandeltes Stroh (36) ließ sich nur unvollkommen azetylieren. Durch eine alkalische Vorbehandlung wurden zunächst 20—30 Proz. der Substanz entfernt, und der Rest hatte durch Wasseraufnahme wiederum die Zusammensetzung eines partiell methylierten Zelluloseanhydrids angenommen, das nun in 83 Proz. der berechneten Ausbeute ein scheinbar normales Zellulosetriacetat lieferte, das jedoch noch das gesamte Pentosan und Methoxyl des Aus-

gangsmaterials enthielt. Auch dieses Azetat lieferte noch in reichlicher Menge methoxylhaltiges Lignin, das sich jedoch nicht von neuem azetylieren ließ und somit als Reaktionsprodukt gekennzeichnet ist. Ob die am azetylierten Stroh festgestellten Merkmale genügen, um die Abwesenheit von Nicht-Kohlehydrat-Stoffen zu beweisen, muß dahingestellt bleiben, vgl. (91).

Handelte es sich bis hierher um Substanzen, für die die Anwendbarkeit der klassischen Begriffswelt der Holzchemie ohnehin in Zweifel stand, so wurden im folgenden auch die Hölzer selbst in Angriff genommen. Buchenholz (37) lieferte mit überkonzentrierter Salzsäure bei -10^0 nur etwa 12 Proz. Rückstand, dessen Elementarzusammensetzung zwischen Holz und Lignin stand. Schwächere Säure löste gegen 40 Proz. der Holzsubstanz, ohne daß der Rückstand seine Elementarzusammensetzung änderte. Eigentliches Lignin entstand aus dem Restkörper erst unter den Bedingungen der Ligninbestimmung. Aus der Lösung wurden wiederum Niederschläge erhalten von derselben Zusammensetzung wie beim Stroh, also entsprechend der Formel: $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ mit einzelnen Methoxylgruppen. Aus dieser Substanz wurden ebenso wie aus der restlichen Lösung durch Säurebehandlung echte Lignine erhalten, worauf die Gesamtmenge ziemlich genau der im ursprünglichen Holz gefundenen entsprach. Diese Ergebnisse können in der Tat so gedeutet werden, daß das Holz zunächst keine dem Lignin entsprechende, besonders kohlenstoffreiche Substanz enthält, sondern daß eine solche erst durch Säurewirkung entsteht, ja selbst die Zellulose erscheint als Reaktionsprodukt. Es muß hier aber wieder an die bereits referierte Arbeit von Storch (38) erinnert werden, der aus ähnlichen Beobachtungen bei der Behandlung von Buchenholz mit 64proz. Schwefelsäure lediglich auf die Anwesenheit von 2 in der Zusammensetzung sehr ähnlichen und nur in der Löslichkeit verschiedenen Ligninarten schloß [vgl. auch Wedekind (39)]. Nach Ploetz (7) kann auch die Elementarzusammensetzung eines Löserückstands sehr irreführend sein, was ohne weiteres zu verstehen ist.

Daß milder wirkende Aufschlußmittel, wie Soda, Natriumsulfid und verdünnte Säuren (40), die verschiedenen Holzanteile in wechselnden Mengenverhältnissen lösen, erscheint weniger auffallend. Auch daß bei der angeschlossenen Ligninbestimmung zum Teil sehr methoxylarme Produkte erhalten wurden, läßt wohl verschiedene Deutungen zu. Ebenso kann die weiter festgestellte Tatsache (41), daß Lignin durch Säuren oder schwache Alkalien teilweise so verändert wird, daß es dem Sulfitaufschluß erhöhten Widerstand leistet, nicht viel zur Klärung der Sachlage beitragen. Corey; Calhoun und Maass (42) haben ähnliche Fragen, allerdings mehr für das saure Gebiet, genau untersucht.

Besonders wichtig sind dagegen die mit Fichtenholz durchgeführten Versuche; denn auf die mit diesem gemachten Erfahrungen hat sich die klassische Begriffswelt vorwiegend gegründet. Entsprechend den Azetylierungsversuchen beim Stroh wurden beim Fichtenholz Benzylierungsversuche (43, 44) durchgeführt. Der größte Teil des Materials konnte in einen in Alkohol—Benzol löslichen Benzyläther übergeführt werden. Im Reaktionsprodukt wurde keine Substanz von den typischen Eigenschaften der Benzylignine gefunden. Auch ging mit konzentrierter Salzsäure, die reine Benzylzellulose bis auf geringe Reste zu lösen

vermag, nur etwa $\frac{1}{3}$ des benzylierten Holzes in Lösung, und der Rest zeigte wiederum nicht die Eigenschaften von Benzyl lignin. Gleichwohl ist bei der Behandlung des Holzpulvers mit konzentriertem Alkali (mindestens 35proz. Natronlauge bei 100°) wohl auch mit unvorhergesehenen Wirkungen zu rechnen. Dies ist auch bei den folgenden Arbeiten nicht ganz außer acht zu lassen.

Weitere interessante Trennungsversuche wurden mit sehr starker Natronlauge (bis 60 Proz.) bei 100° allein sowie unter nachträglichem Zusatz von Schwefelkohlenstoff (44, 45, 46) durchgeführt. Der Grad der Löslichkeit hängt nur von der Alkalikonzentration ab und erreicht 92 Proz., auch bleibt beim Ausfällen um so mehr in Lösung, je stärker das Alkali war — ein sicheres Zeichen für weitgehenden Abbau, etwa entsprechend den Verhältnissen in der Vorreife beim Viskoseprozeß. Die Elementarzusammensetzung des Rückstands steht zunächst der des Holzes noch sehr nahe. Dies bestätigen neuerdings Storch und Müller (87) auch für verdünnte Natronlauge, ohne jedoch die Hilpert'schen Folgerungen zu ziehen. Bei Anwendung von Alkali allein besitzt auch die Fällung noch die Zusammensetzung des Holzes, während sich dieselbe bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff der Zellulose nähert. Im Lignin- und Methoxylgehalt sind die Verhältnisse gegenüber dem Holz in den Fällungen etwas verschoben. Wirklich überraschend aber ist erst das Verhalten des nicht mehr fällbaren Anteils, der um 50 Proz. des Ausgangsmaterials betragen kann. Diese Endlösungen sind farblos oder schwach gefärbt, müssen aber gleichwohl, nach dem Methoxylgehalt zu urteilen, noch etwa die Hälfte der gesamten Ligninmenge enthalten. Trotzdem konnte weder durch direkten Säurezusatz noch durch Ligninbestimmung im Eindampfrückstand eine irgendwie entsprechende Ligninmenge abgeschieden werden. Auch das Vorliegen löslicher phenolischer Körper konnte durch das Ausbleiben der Reaktion mit Quecksilbersalzen sehr unwahrscheinlich gemacht werden. Leider scheint der Methoxylgehalt dieser Lösungen nur durch eine Differenzmethode bestimmt worden zu sein, so daß teilweise Abspaltung nicht ausgeschlossen ist.

Das Verhalten des Buchenholzes gegen verdünnte Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen haben neuerdings (87) Storch und Müller ausführlich beschrieben. Daß schon bei Behandlung mit 4proz. Natronlauge Anteile von ausgesprochenem Lignincharakter mit in Lösung gehen, wurde von denselben Autoren bereits früher bewiesen (88).

Mit anderen Ausgangsmaterialien (Zypresse, Erle, Rotbuche, Stroh) wurden die Versuche wiederholt (48). Wieder wurden jeweils drei Fraktionen erhalten: Rückstand, Fällung, Wasserlösliches. Kohlenstoffwerte und Methoxylzahlen sind zumeist in den Fällungen (die letzteren mitunter erheblich) höher als in den Rückständen, ohne daß man doch auf eine starke Ligninanreicherung an irgendeiner Stelle schließen könnte. Auf die Auswertung von Methoxylbestimmungen wollen wir am Schluß zurückkommen. Ihre Bedeutung wird heute wohl allgemein niedriger eingeschätzt als früher. Wenn aus der Tatsache, daß bei wiederholtem Umfällen einer Fichtenholzfraktion neuerdings kein Methoxyl abgespalten wird, geschlossen wird, daß dies auch beim ersten Lösen nicht geschehen sein könne, so steckt darin die unbewiesene und sicher auch unrichtige Voraussetzung, daß alle Methoxylgruppen in gleicher Bindungsform vorliegen.

Endlich wurde der Versuch gemacht, durch Umfällen der Fraktionen aus Cuproxam zu reiner Zellulose zu kommen. Es wurden zum Teil noch stark methoxylhaltige Produkte gewonnen, deren Zusammensetzung sich der Formel $C_6H_{10}O_5$ nur in einzelnen Fällen näherte. Verschiedentlich sank der Kohlenstoffgehalt sogar wesentlich unter den für Zellulose geforderten Betrag, so daß ohnehin andere Erklärungsmöglichkeiten gesucht werden müssen. Methoxylgehalte von bis zu 5,75 Proz. bei Fichte sind an dieser Stelle sehr auffallend. Im ganzen konnte also auf dem eingeschlagenen Weg weder reine Zellulose noch auch Lignin isoliert werden, woraus natürlich wieder geschlossen wird, daß beide primär nicht vorhanden sind.

Auch in der Herstellung des Cuproxamlignins nach Freudenberg findet Hilpert Unstimmigkeiten (49). Die Tatsache, daß man hier ohne Säurewirkung nicht bis zu reinem Lignin kommt, bleibt von vornherein ein gewichtiges Argument gegen das Vorliegen von freier Zellulose. Ohne Säure kommt Hilpert in Übereinstimmung mit Freudenberg bei Fichte zu einem Restkörper, der zu etwa gleichen Teilen aus Lignin und Zellulose zu bestehen scheint. Gegen das fertige Freudenberg-Lignin wird eingewendet, daß zwar Methoxylgehalt und Ausbeute den Verhältnissen beim Säurelignin genügend entsprechen, nicht aber der Kohlenstoffgehalt (wir kommen hierauf weiter unten zurück), daß weiter Stickstoff in fester Bindung aufgenommen wird. Die gelöste Substanz ist nur zum Teil fällbar, was nicht auffällig ist, da in Cuproxam kleine Mengen Sauerstoff stark abbauend wirken, sie enthält weiter über 2 Proz. Methoxyl und für reine Zellulose zu viel Kohlenstoff. Offenbar können weder die Fällungen noch die Rückstände für einheitlich angesprochen werden. Bei Weißbuchenholz bestand der Rückstand anscheinend noch aus unverändertem Holz [vgl. hierzu auch die erwähnten Erfahrungen von Ploetz (7)]. Bei einjährigen Pflanzen gehen die Lignine, sofern man hier von solchen reden kann, offenbar zum großen Teil mit in Lösung und bedingen durch ihren Anteil die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen.

Die Kupferaufnahme beim Lösen (50) ist bei Nadelhölzern größer als bei Laubhölzern. Entfernung von Holzgummi befördert, Alkylierung vermindert die Kupferaufnahme, offenbar im Zusammenhang mit der Freilegung oder Blockierung von Hydroxylgruppen.

Geeigneter als Cuproxam fand Hilpert das Äthylendiaminkupferoxyd (51), das leichter löst und weniger Stickstoff an die Holzsubstanz abgibt, dafür aber auch das Lignin zum Teil auflöst. Bei Weiß- und Rotbuche blieb die Elementarzusammensetzung der Rückstände wieder im wesentlichen (vgl. Ploetz (7)) unverändert, nur das Methoxyl war angestiegen. Die Fällungen hatten zwar die Elementarzusammensetzung der Zellulose, gleichzeitig aber noch bis zu 4 Proz. Methoxyl und gaben noch etwa 10 Proz. Säurelignin von geringerem Methoxylgehalt als das unmittelbar gewonnene Säurelignin. Bei Fichte stieg der Kohlenstoff im Rückstand an, während Lignin und Methoxyl normal blieben. Stroh ging bis auf einen Rest von 14 Proz. in Lösung, und auch dieser Rückstand war kein reines Lignin, gab vielmehr weniger und methoxylärmeres Lignin als das Stroh selbst, während Gesamtmethoxyl unverändert blieb. Etwa die Hälfte der gelösten Substanz ließ sich noch mit der Zusammensetzung des Strohs, jedoch verändertem Methoxylgehalt wieder ausfällen. Auch das

Lignin der Fällung zeichnete sich durch verringerten Methoxylgehalt aus. Der wasserlösliche Anteil, der noch weitgehend methyliert sein soll, ist anscheinend noch nicht näher untersucht. Ein starker Abbau ist an sich nicht auffallend.

Außer der von Hilpert für seine abweichenden Ergebnisse gegebenen Erklärung steht wohl noch der Schluß frei, daß es verschieden hoch methylierte Lignine gibt, die in nativem Zustand zum Teil mit in Lösung gehen, daß ferner Verteilung und Haftfestigkeit der Methoxylgruppen etwas anders ist, als man die längste Zeit annahm. Allgemein ist auch die Tatsache, daß die Trennung chemischer Substanzen nach dieser oder jener Methode nicht gelingt, noch kein Argument gegen ihre grundsätzliche Verschiedenheit.

Zweifellos läßt sich die Ligninfrage nicht am Holz allein lösen. So hat denn Hilpert außer den schon erwähnten einjährigen Gräsern und den Laubblättern auch noch die Samenschalen (52) und den Bast (53) herangezogen. Unter den ersten werden Vertreter mit 2,2 bis 7,7 Proz. Methoxyl gefunden, und zwar scheint mit steigendem Methylierungsgrad die Härte des Materials zuzunehmen, während die Kupferaufnahme in Cuproxam erwartungsgemäß zurückgeht. Zwischen Methoxyl- und Ligningehalt besteht keine Parallelität, auch wird im allgemeinen nicht alles Methoxyl des Ausgangsmaterials im Säurelignin wiedergefunden (was auch bei Hölzern nicht der Fall ist). Ein Teil wird offenbar entweder abgespalten oder ist an Kohlehydrate gebunden, und es wird so erklärlich, daß mitunter stark methoxylhaltige Fraktionen erhalten werden, die nicht Lignincharakter tragen. Andererseits werden Lignine von sehr verschiedenem Methoxylgehalt gewonnen (0,5—17 Proz.). Auch zwischen Kohlenstoff- und Ligningehalt wird kein unmittelbarer Zusammenhang gefunden. Dies ist auch bei den Basten nur sehr zum Teil der Fall, und ähnliches ist auch hier für Kohlenstoff und Methoxyl festzustellen. Bei auffallend hohen Sauerstoffgehalten weist Hilpert mit Recht auf die mögliche Gegenwart von Uronsäuren hin. Die Methoxylzahlen der isolierten Säurelignine streuen auch hier sehr stark und die aus Äthylendiaminkupferoxyd erhaltenen Fällungen liefern wieder reichlich Lignin. Das Gesamtbild läßt sich im Sinne der Hilpert'schen Hypothese deuten, man kann sich aber meistens wiederum auch mit den im vorigen Absatz gezogenen Folgerungen begnügen. Mit der Möglichkeit der Abspaltung von mehr oder weniger großen Methoxylmengen rechnet Hilpert bei Behandlung der Samenschalen selbst.

Endlich sieht Hilpert einen Beweis für die Entstehung des Lignins aus zersetzlichen Kohlehydraten im Verlauf der üblichen Pentosanbestimmung (54). Pflanzenteile mit viel Lignin geben wenig Pentosan und umgekehrt. Ähnliche Grundstoffe neigen offenbar in einen Fall mehr zu Verharzung und Kondensation, im anderen mehr zu Hydrolyse und Furfurolbildung. Daß hochpolymere oder an andere Stoffe gebundene Pentosane sich anders verhalten können als einfache, ist ohne weiteres einzusehen. Es ist aber doch nicht zu übersehen, daß sich auch die Hexosen bzw. Hexosane in beiden Fällen grundsätzlich verschieden verhalten werden. Kalte, konzentrierte Säuren wirken, solange nicht Huminbildung einsetzt, in der Hauptsache nur hydrolytisch, während heiße verdünnte weiter einen Abbau über das Oxymethylfurfurol zur Lävulinsäure und Ameisensäure bewirken. Im letzteren Fall ist vielleicht doch mehr Gelegenheit zu Nebenreaktionen gegeben, und so sind denn auch die

Rückstände bei der Pentosanbestimmung größer als bei der Ligninbestimmung (52). Auf Grund unserer eigenen Erfahrungen sind wir gegenüber den Ergebnissen der Pentosanbestimmung durch Furfuroldestillation auch nicht so pessimistisch, wie es heute vielfach üblich geworden ist (94).

Vielleicht das stärkste Argument Hilpert's liegt endlich in dem Verhalten des Holzes gegen Salpetersäure (55). Zellulose muß hierbei natürlich Nitrozellulose liefern. Aromatische Körper sollten Nitroverbindungen bilden, die beim Verdünnen mit Wasser ausfallen und sich reduzieren und diazotieren lassen. Demgegenüber verbleibt bei Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure zwar ein Rückstand, der sich von Nitrozellulose nur wenig unterscheidet und praktisch nur Nitratstickstoff enthält, in 72proz. Schwefelsäure jedoch nur teilweise löslich war. Auch fällt beim Verdünnen der Säure ein Niederschlag, dessen Elementarzusammensetzung wohl mit der Annahme einer stark sauerstoffhaltigen aromatischen Nitroverbindung nicht so unvereinbar ist, wie Hilpert es darstellt, dessen Stickstoff aber auffallenderweise ebenfalls zu etwa $\frac{2}{3}$ als Nitratstickstoff gebunden ist. Außerdem hat die Salpetersäure begreiflicherweise oxydierend gewirkt; denn von dem übrigen Stickstoff kann ein Teil in Form von Ammoniak und Blausäure abgespalten werden. Endlich bleiben wasserlösliche Substanzen, von deren an sich geringem Stickstoffgehalt noch weniger für Nitrostickstoff übrigbleibt. Hilpert zeigte nun, daß ein methyliertes Zuckermurin sich gegen konzentrierte Salpetersäure ganz ähnlich verhält wie Fichtenlignin. Auch hier verbleibt neben Nitrat-, Ammoniak- und Blausäurestickstoff ein Anteil, dessen Bindungsart unbekannt ist, und die drei erwähnten Bindungsformen stehen zueinander ziemlich genau in demselben Verhältnis. Aromatische Ringe können also entweder in beiden oder in keinem der Ausgangskörper vorliegen. Den Nitrostickstoff, soweit solcher zugegen ist, würden Sherrard und Harris (58) auf Nitrofurane zurückführen.

Verdünnte Salpetersäure ist ein heute auch technisch im großen benutztes Aufschlußreagenz. Das Lignin bildet hierbei wasserlösliche Produkte, und zwar von sehr niedrigem Stickstoffgehalt, der nicht als Nitrat gebunden ist, während beispielsweise das zum Lignin in naher Beziehung stehende Vanillin ein Nitrovanillin mit 10 Proz. Stickstoff liefert. Weiter wurde eine hochmethylierte Holzprobe von verdünnter Salpetersäure nur sehr wenig angegriffen, was auch nicht zu verstehen ist, wenn die Salpetersäure wesentlich nitrierend wirken soll, und endlich konnte umgekehrt eine mit verdünnter Salzsäure bis zur Braunfärbung erhitzte Holzprobe mit verdünnter Salpetersäure noch aufgeschlossen werden. Huminartige Zwischenprodukte können also auch beim normalen Salpetersäureaufschluß ohne Nachteil für diesen auftreten. Blausäurebildung mit Salpetersäure konnte nicht nur an Phenolen, sondern auch an verharzten Zuckern und Furfurol festgestellt werden.

Wenn all diese Beobachtungen auch kein endgültiger Beweis für die Richtigkeit der Hilpert'schen Auffassung sind, so spricht das Verhalten des Holzes gegen Salpetersäure doch entschieden mehr gegen als für das Vorliegen eines aromatischen Grundkörpers. Insbesondere muß hier immer wieder auf die schwere Reduzierbarkeit und Diazotierbarkeit des Nitrolignins hingewiesen werden (56, 57), auch wenn es Sherrard und Harris (58) gelungen ist, diese Schwierigkeit grundsätzlich zu überwinden. Gerade diese beiden Forscher haben aber

auch aus ihren Beobachtungen nicht auf aromatische, sondern auf Furankörper geschlossen.

Es ist nicht die Aufgabe dieser Ausführungen, für diese oder jene Auffassung Partei zu ergreifen. Die Probleme sollen vielmehr als solche möglichst klar herausgearbeitet und der gegenwärtige Stand der Forschung vorurteilsfrei dargestellt werden. Ein solches Vorgehen dürfte für die weitere Entwicklung am ehesten fruchtbar sein.

Über die vorliegende Grundfrage, ob das Lignin im Holz aromatische oder Kohlehydrat- bzw. Furanstruktur besitzt, soll deshalb auch keine Entscheidung erzwungen werden. Die weitere Behandlung dieses Problems wird überdies erst später im Zusammenhang mit den aufgestellten Ligninformeln erfolgen. Zu den Hilpert'schen Arbeiten soll jedoch an dieser Stelle noch kurz eine zusammenfassende Kritik gegeben werden:

Da ist zunächst festzustellen, daß ein positiver Beweis, der in Form eines einheitlichen, aus dem unbekannten zersetzlichen Kohlehydrat gewonnenen Derivates zu bringen wäre, bis heute nicht vorliegt. Die Argumente sind vielmehr überwiegend negativ im Sinne einer Ablehnung der klassischen Theorie, und damit hängt es wohl auch zusammen, daß die zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse so besonders mühsam ist. Ohne uns streng auf die Hilpert'schen Arbeiten zu beschränken, ordnen wir die Ergebnisse nach folgenden Gesichtspunkten.

1. Bestimmte für aromatische Körper spezifische Reaktionen bleiben bei den Pflanzenstoffen aus, oder sind doch nicht nachweislich positiv. Dies ist der Fall mit der Nitrirung, der Sulfonierung, gelegentlich auch bei der Einwirkung von Quecksilberazetat. In bezug auf die zuerst genannte Reaktion stimmen die Ergebnisse von Hilpert und Friese zusammen, und auch Kürschner (59), der im ganzen allerdings die entgegengesetzten Konsequenzen zieht, worauf wir erst später zurückkommen, sieht sich doch durch die geringen Ausbeuten an Nitroligninen, die die wichtigsten Hölzer sowie das Stroh liefern, zu der Folgerung veranlaßt, daß der aromatische bzw. der eigentliche Ligninanteil sehr viel kleiner ist, als bisher angenommen. Etwas näher müssen wir hier noch einmal auf die Ergebnisse Frieses (22, 23) eingehen. Den nicht als Esterstickstoff gebundenen Stickstoff des Reaktionsproduktes rechnet Friese zwar ohne weiteres als Nitrostickstoff, weist aber ausdrücklich darauf hin, daß deshalb noch nicht auf Nitrirung eines aromatischen Körpers geschlossen werden kann, daß vielmehr Salpetersäure von aliphatischen und hydroaromatischen Doppelbindungen angelagert wird, wobei Hydroxyl- und Nitrogruppen entstehen. Der nicht ultrafiltrierbare Anteil des Nitrolignins nimmt bei der Sulfazetolyse keine Sulfogruppen mehr auf. Die reaktionsfähigen Stellen sind also abgedeckt, vgl. (90). Auch Harris und Sherrard (58) sehen in dem Nitrostickstoff des Nitrolignins keinen Beweis für aromatische Struktur, sondern sprechen von dem Vorliegen von Nitrofuranen. Sie geben gleichzeitig an, daß ihnen die Reduktion, Diazotierung und Kupplung gelungen sei, während Kürschner schon die Reduktion nur unter besonderen Bedingungen gelungen war.

Von der Sulfonierung haben wir oben bei Behandlung der Friese'schen Arbeiten schon ausführlich gesprochen. Bezüglich der Art der Reaktion wird festgestellt (16, 17), daß ungesättigte hydroaromatische Verbindungen bei der Sulfazetolyse Schwefelsäure anlagern, während Phenole zumeist regelrecht sulfo-

niert werden. In einer weiteren Arbeit wurde die Anlagerung dann auch für ungesättigte aliphatische Verbindungen nachgewiesen (61). Die Verhältnisse liegen also ebenso wie bei der Nitrirung. Beim Vergleich der Sulfosäuren aus der Sulfazetolyse mit denjenigen der Sulfitablaue (23) wurde weiter gezeigt, daß in diese letzteren sich durch Sulfazetolyse noch weitere Sulfogruppen einführen lassen, worauf sie sich in der Elementaranalyse von den direkt aus dem Holz durch Sulfazetolyse erhaltenen Produkten nur noch ganz unwesentlich unterscheiden. Die verhältnismäßig geringe Mehraufnahme an Schwefel bei dieser letzten Operation wird sogar als ein Argument gegen aromatische Struktur aufgefaßt. Die Produkte der Sulfazetolyse nehmen im Sulfitkochprozeß keinen weiteren Schwefel auf. Gegen aromatische Struktur wird auch die Tatsache (63) ausgewertet, daß bei Ersatz der Schwefelsäure im Reaktionsgemisch durch Amidosulfonsäure das Lignin überhaupt nicht sulfoniert wird, obwohl diese Säure Phenole in Sulfosäuren zu überführen vermag.

Was die Merkurierung anbetrifft, so hat Freudenberg (64) bei isoliertem Lignin nahezu die theoretische Menge (43 Proz.) eingeführt und aus der Haftfestigkeit des Quecksilbers sowie des dafür substituierten Jods auf die aromatische Struktur des Fichtenlignins geschlossen. Odinzow (65) fand bei der Behandlung von Holz und Willstätter-Lignin einerseits, Glukosehumins und Lintershumins andererseits mit Quecksilberazetat und Jod jedenfalls quantitativ ziemlich große Unterschiede und schloß daraus, daß das Lignin im Holz präformiert sein müsse, ohne jedoch die Art der Bindung weiter zu prüfen.

2. Es ist eine Reihe von Umsetzungen aufgefunden worden, von denen praktisch die gesamte oder doch ein genügender Teil der Holz- bzw. Pflanzensubstanz erfaßt wird, ohne daß im Reaktionsprodukt eine Trennung der gleichzeitig umgesetzten Anteile gelingt oder auch nur die Analyse des Produktes einen entsprechenden Anhalt bietet. Hierher gehört die Methylierung, Azetylierung [vgl. Friese (22)] und Benzylierung, mit Einschränkung auch die Xanthogenierung. Gegen die aus solchen Beobachtungen gezogenen Schlüsse muß eingewendet werden, daß es sich durchweg um hochpolymere Körper handelt, deren Löslichkeit mehr vom Polymerisationsgrad als von der Struktur abhängt, wie dies auch Hilpert selbst andeutet. Dieser aber kann bei chemischen Einwirkungen schwer kontrollierbaren Änderungen unterworfen sein. Auch beim Verhalten gegen Natronlauge sind solche Gesichtspunkte nicht außer acht zu lassen. Anders liegt der Fall natürlich, wenn, wie bei dem Benzylholz, auch konzentrierte Salzsäure, die reine Benzylzellulose aufzunehmen pflegt, und Lignin-Kohlehydrat-Bindungen zweifellos löst, keine Trennung herbeiführt.

Mit Recht weist nun Hilpert darauf hin, daß bei dem großen Unterschied, der zwischen Lignin und Zellulose im Kohlenstoffgehalt besteht, sich auch eine bloße Anreicherung dieses oder jenes Bestandteils durch die Elementaranalyse verraten müßte, und auf diese Frage hat sich denn die weitere Diskussion mehr und mehr zugespitzt. Bei den Hilpert'schen Versuchen konnte auch dies Symptom nicht in der erwarteten Weise beobachtet werden; doch hat Ploetz (siehe oben) inzwischen bei Anwendung seiner besonders schonenden Trennungsmethoden die Kohlenstoffanreicherung in den Rückständen nachgewiesen. Es gelang dies sowohl bei den untersuchten Mark- und

Basts-substanzen, als auch bei den mit Äthylendiaminkupferoxyd gewonnenen Lindenh Holzfraktionen. Nach der Behandlung mit Schneckenferment war im Rückstand sowohl der Kohlenstoff als auch das Methoxyl deutlich angestiegen; ja, schon die Behandlung des Lindenholzes mit Äthylendiaminkupferoxyd allein lieferte einen in derselben Weise charakterisierten Rückstand.

Mitunter scheint in den Hilpert'schen Arbeiten auch der Bedeutung der Elementaranalyse reichlich viel Gewicht beigelegt zu sein. Die Einführung eines so kohlenstoffreichen Restes wie der Benzylgruppe ist geeignet, die Verhältnisse in dieser Beziehung vollkommen zu stellen, und ein Rückschluß auf das Vorliegen eines Anhydrids von einheitlicher Zusammensetzung, der immer wieder auftritt, erscheint sehr gewagt. Daß endlich bei Ligninen und Huminen Hydratations- und Dehydratationsvorgänge das Bild der Elementaranalyse leicht verschieben können, geht auch aus den weiter unten zu behandelnden Arbeiten von O. A. Müller (66) hervor. Die dort beobachteten Tatsachen dürften überhaupt zur Erklärung der wechselnden Kohlenstoffgehalte von Ligninen verschiedener Darstellungsart mitunter geeignet sein [vgl. hierzu auch die Ausführungen von Komarow (67)].

3. Die Verteilung der Methoxylgruppen ist oft ganz anders, als nach der klassischen Theorie zu erwarten wäre. Dieses Argument setzt voraus, daß Methoxylgruppen ausschließlich oder doch sehr vorwiegend dem Ligninanteil zukommen, daß weiter der Methoxylgehalt des Lignins wenigstens ein und derselben Pflanze eine feststehende, wenn auch vielleicht nicht ganz sicher bekannte Größe ist. Diese Voraussetzungen haben in neuerer Zeit, nicht zuletzt unter dem Einfluß der Hilpert'schen Arbeiten, immer mehr Einschränkungen erfahren, und im Zusammenhang damit ist die Beweiskraft von Methoxylbestimmungen immer geringer eingeschätzt worden. Aus den Arbeiten von Hilpert selbst sowie von Ploetz geht klar hervor, daß es nicht nur ganz allgemein Lignine von sehr verschiedenem Methoxylgehalt gibt, sondern daß auch das Lignin eines und desselben Pflanzenmaterials aus verschieden hoch methylierten Anteilen bestehen kann. Schon 1925 stellte Ritter (68) einen Unterschied im Methoxylgehalt von Zellwandlignin und Lignin der Mittellamelle fest. O. A. Müller (66a) führt verschiedene Literaturstellen an, aus denen weiter hervorgeht, daß sehr junge pflanzliche Gewebe bedeutend weniger Methoxyl enthalten als ältere, vgl. (92). Dasselbe tut Ploetz (12), stellt aber gleichzeitig fest, daß im späteren Alter der im Ligninanteil von Holundermark gebundene prozentuale Anteil des Gesamt-methoxyls weit mehr ansteigt, als es der Gesamtzunahme des Methoxyls entspricht, und dies, obwohl der Methoxylgehalt des Lignins selbst praktisch unverändert bleibt. Es muß also im Laufe der Zeit Lignin aus methoxylhaltiger Nicht-Lignin-Substanz entstehen. Diese Feststellung ist für das Gesamtbild wichtig. Sie deckt sich vollkommen mit den Angaben Sherebowski (69), der bei Gramineen mit zunehmendem Alter ein Ansteigen des Methoxyls im Lignin und gleichzeitig eine Abnahme der methoxylhaltigen Kohlehydrate feststellte. Ebenso sind wohl auch die Angaben von Palejew (70) zu verstehen. Auch hier wird bei zunehmendem Wachstum des Roggens eine Abnahme der methoxylhaltigen Kohlehydrate und eine Anreicherung des Lignins an Methoxyl beobachtet; denn eine Wanderung der Methoxylgruppen von einem zum anderen Anteil

wird man kaum annehmen. Beide Autoren sprechen dagegen von einer Wanderung des Lignins im Pflanzengewebe unter Beibehaltung des Methoxyls, eine Tatsache, die nicht gerade für das Vorliegen fester aromatischer Komplexe sprechen soll.

Weiter gehen nach Ploetz (12) beim enzymatischen Abbau von Bast- und Marksubstanz mitunter methoxylhaltige Anteile in Lösung, die vor dem Abbau im Lignin miterfaßt wurden, nachher aber nur noch zum kleinsten Teil fällbar sind, so daß der entsprechende Teil des Säurelignins offenbar wirklich erst bei der Bestimmung entsteht. Auch handelt es sich offenbar nicht darum, daß das Enzym hier wirkliche Ligninsubstanz angreift; denn bei der Bestimmung nach Willstätter-Schudel verhielten sich diese Anteile wie Kohlehydrate. Es sei aber hervorgehoben, daß diese Beobachtung nicht an echter Holzsubstanz gemacht ist. Neuerdings geben nun auch Storch und Müller (87) an, daß mit 4proz. Natronlauge aus Buchenholz Anteile gelöst werden, die ohne Extraktion im Holz als Lignin miterfaßt werden, im Extrakt aber kein Lignin mehr liefern.

Wir hätten hier also sowohl im Lebensprozeß als auch bei der chemischen Verarbeitung den Fall der Neubildung von Lignin, wahrscheinlich aus kohlehydratartiger Substanz.

Daß im übrigen das Lignin nicht der einzige Methoxylträger im Holz ist, wird vielfach bestätigt. Schon bei Betrachtung der Analysenzahlen von Buchenholz und Buchenlignin ist sofort zu sehen, daß ein nicht unerheblicher Anteil des Holz-methoxyls entweder bei der Bestimmung abgespalten wird oder von vornherein im Kohlehydratanteil gebunden sein muß. E. Schmidt (71) fand im Buchenholz eine Xylanfraktion von 1,44 Proz. Methoxyl. Holozellulose aus Tannenholz enthält nach Kurth und Ritter (72) 0,67 Proz. Methoxyl, bezogen auf Holz. Ploetz fand (12), daß allgemein 20—30 Proz. des im Abbaurückstand (rund $\frac{2}{3}$ des Ausgangsmaterials) von Holundermark vorhandenen Methoxyls nicht im Ligninanteil gebunden sind, auch wurde aus dem Mark eine Pentosanfraktion mit 4,24 Proz. Methoxyl gewonnen. Ebenso wurde aus Lindenh Holz (7) ein ligninfreier Anteil mit 4,28 Proz. Methoxyl gewonnen, das allerdings offenbar wieder nur als Differenz bestimmt wurde. Endlich steigt der nicht im Lignin festgebundene Anteil des Methoxyls bei amerikanischen Hölzern (73) bis auf 9,5 Proz. vom Lignin oder rund 38 Proz. des Gesamt-methoxyls.

Weiter wird ein großer Teil der Methoxylgruppen verhältnismäßig leicht abgespalten. Die Methylalkoholbestimmung nach Fellenberg (74) mit 10proz. Natronlauge erfaßt nur das Methoxyl der Pektinstoffe. Hägglund (75) führt diesen Anteil auf die Kohlehydratfunktion zurück. Hilpert selbst (52) rechnet mit der Abspaltung mehr oder weniger großer Methoxylmengen bei der Säurebehandlung von Samenschalen. Unter den Bedingungen der Pentosanbestimmung ging der Methoxylgehalt von Fichtenlignin von 15 auf 11 Proz. zurück. An anderen Stellen der Hilpert'schen Arbeiten erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die Abspaltung von Methoxylgruppen das Bild entstellt hat. Nach O. A. Müller werden (76) bei der Chlorierung von je 3 Methoxylgruppen 2 abgespalten. Vor allem aber ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von Harris (4) zu beachten. Danach wird von den 6 Methoxylgruppen eines Ligninmoleküls (gerechnetes Mol.-Gew. 910) bei Ahornholz die erste durch Säuren, die zweite durch Chlorierung, drei wei-

tere durch oxydierende Reagenzien und endlich die sechste nur durch Jodwasserstoff abgespalten.

Aus dieser Zusammenstellung geht jedenfalls soviel klar hervor, daß bei der Auswertung von Methoxylbestimmungen Vorsicht geboten ist. Um Schlüsse zu ziehen, müssen jedenfalls lückenlose Bilanzen über den Verbleib des gesamten Methoxyls bei einer Reaktion vorliegen. Dies ist aber in den Hilpert'schen Arbeiten, soweit wir sehen können, noch nicht der Fall.

4. Endlich liegt eine der stärksten Stützen der Hilpert'schen Theorie in der Ähnlichkeit der Lignine mit den Zuckerhuminen. Um die Erforschung dieser Stoffe hat sich in den letzten Jahren O. A. Müller (78, 79) besondere Verdienste erworben. Es wurde dabei von der Chlorierung der Pflanzenstoffe ausgegangen. Die Kohlehydrate werden von Chlor um so stärker angegriffen, je niedriger das Molekulargewicht ist. Monomolekulare Zucker reduzieren ungefähr die Hälfte ihres Gewichtes an Chlor, wobei Karbonsäuren entstehen. Bei gleichzeitiger Belichtung wird noch viel mehr Chlor verbraucht. Auf diese Weise erklärt sich zum großen Teil die günstige Wirkung, die beim Pomilioprozeß die alkalische Vorextraktion auf den Chlorverbrauch ausübt. Da nun aber weiter beim Chlorierungsprozeß große Mengen von Salzsäure entstehen, die bei Behandlung von feuchtem Pflanzenmaterial mit Chlorgas hohe lokale Konzentrationen annehmen kann, wobei auch noch an die Wärmetönung des Prozesses zu denken ist, so untersuchte O. A. Müller weiter den Einfluß von Säuren auf Kohlehydrate und trat dadurch in direkte Beziehung zu den Arbeiten Hilpert's. (Die als saure Vorstufe der Bleiche in wässriger Suspension durchgeführte Chlorierung kann hier nicht in Vergleich gestellt werden. Die entstehende Salzsäure wirkt hier eher günstig, da sie die Hydrolyse des Chlors und damit die Konzentration der unterchlorigen Säure zurückdrängt.) Bemerkenswert sind die sehr eingehenden Versuche Müller's über die Zersetzung von Glukose und Fruktose durch Salz- und Schwefelsäure unter den verschiedensten Bedingungen. Kalte konzentrierte Säuren begünstigen mehr die Huminbildung, heiße verdünnte die Zersetzung, die bei Hexosen über das Oxymethylfurfurol zu Lävulinsäure und Ameisensäure führt. Lävulose liefert maximal 51 Proz. Humin, Furfurol bis 88,5 Proz., so daß bei den Pentosen das Endergebnis wohl immer überwiegend Humin ist, sofern das entstehende Furfurol nicht abdestillieren kann. Die Ausbeutezahlen haben im einzelnen für das hier vorliegende Problem weniger Interesse, da ja Hilpert selbst bereits erkannte, daß die hypothetischen Ligninbildner im Holz der Hauptmenge nach noch zersetzlicher sein müssen als die Fruktose, was auch durch die Ergebnisse Müller's bestätigt wird. Die andere Frage bleibt jedoch wichtig, ob Fruktose und Xylose zu einer Verunreinigung des Säurelignins durch Huminstoffe Veranlassung geben können und in welchem Ausmaß dies eintritt. Grundsätzlich muß die Möglichkeit wohl zugegeben werden, wo diese Zucker in größerer Menge vorkommen. Auch eine von Schwalbe (80) nach den Hilpert'schen Versuchsergebnissen gegebene Zusammenstellung zeigt für beide Zucker bei Einwirkung von 72proz. Schwefelsäure beträchtliche Huminbildung; doch ist zu betonen, daß alle diese Zahlen für monomere Zucker und recht lange Reaktionszeiten gelten. Bei einer Einwirkung von 4 Stunden, wie sie z. B. Hägglund (47) vorschreibt, erscheinen die Bedenken bei Hölzern gegenstandslos, jedenfalls solange man nur diese be-

kannten Zucker im Auge hat, und für Fichtenholz ist dies noch durch die Erfahrungen von Ender und Uebel (81) ausdrücklich bestätigt (93).

Bei der Chlorierung fand nun O. A. Müller, daß im Innern von größeren Hackschnitzeln durch das Voreilen der Salzsäure bei der Diffusion dunkle Kerne entstehen, die nur durch beginnende Humifizierung zu erklären sind. Dies ist nun auch für den Chlorverbrauch wichtig, weil die Umsetzungsprodukte etwa doppelt soviel Chlor verbrauchen wie die Zucker selbst. Aus den Huminen werden dabei hellgelbe Chlorhumine mit 29—45 Proz. Chlor erhalten. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Chlor und Salzsäure auf Glukose und Fruktose unter Erwärmen dagegen werden nur Spuren von festen Huminstoffen erhalten. Dies ist nach Müller ein starkes Argument gegen die oben von uns erwähnte Auffassung Hilpert's, nach der auch bei der Chlorierung das Lignin während der Reaktion aus Kohlehydraten entstehen soll. Endlich konnten einige wichtige, früher für charakteristische Merkmale des Lignins gehaltene Erscheinungen auf Kohlehydrate und ihre Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden, nämlich der spezifische Geruch der chlorierten Pflanzenfaser, die Rotfärbung derselben mit verdünnten Alkalien und die Orangefärbung der verholzten Pflanzenfaser durch Chlor.

Zum weiteren Vergleich von Ligninen und Huminen wurden dann (82) zunächst die Elementaranalysen zusammengestellt. Die Fruktose- und Glukosehumine erscheinen als reine Dehydratationsprodukte der einfachen Zucker. Zwischen den Säureligninen aus Fichte und Buche einerseits und den Fruktosehuminen andererseits findet Müller bezüglich der Elementarzusammensetzung eine „verblüffende Übereinstimmung“. Ähnliches gilt auch für die Säurelignine aus verschiedenen Pflanzenstoffen untereinander. Dabei wird noch wertvolles Analysematerial über die verschiedenen Lignine mitgeteilt.

Weiter wurden Lignine und Humine nitriert, chloriert und höchstmethyliert (83, 84); und in allen Fällen wurde auffallende Ähnlichkeit oder weitgehende Übereinstimmung gefunden. Bei der Verseifung der höchstmethylierten Produkte aber wurde das Bild doch recht anders. Während hierbei höchstmethyliertes Fichtenlignin gar keine, entsprechend behandeltes Buchenlignin nur eine Methoxylgruppe abspaltete, gaben die Humine über die Hälfte des aufgenommenen Methoxyls wieder ab. Das Gesamtbild ist folgendes: Von Natur hat Fichtenlignin 3, Buchenlignin 4, Humin gar kein Methoxyl (immer gerechnet auf 30 C-Atome). Nach der Methylierung hat Fichtenlignin 7, Buchenlignin 8, Fruktose- und Glukosehumin 4 (Furfurolhumin auf je 50 C-Atome 7) Methoxylgruppen. Endlich nach der Verseifung ist die Zahl bei Fichte auf 7, bei Buche auf 7, bei den Zuckerhuminen auf knapp 2 und beim Furfurolhumin auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des obigen Betrages zurückgegangen; im ganzen also doch ein recht unterschiedliches Verhalten.

Man kann diese Ausführungen nicht abschließen, ohne auf die älteren Arbeiten von Wislicenus (85, 86) zu verweisen. Dieser fand im Trockenrückstand (16—20 Proz.) des Siebröhrensaftes von Roteiche rund 80 Proz. Rohrzucker neben wenig freier Dextrose und Lävulose, im verdünnten Kambialsaft schon einen größeren Anteil Invertzucker. Der Kambialsaft scheidet an der Luft Sedimente aus, die zwar noch kein Methoxyl enthalten, sonst aber schon gewisse Lignineigenschaften zeigen. Da nun die Dextrose unmittelbar zum Aufbau der Zellulose dient, wird die

Fruktose als Muttersubstanz dieses sog. Urlignins in Anspruch genommen, wobei noch entsprechende oxydative Aufbaureaktionen der Fruktose zum Vergleich herangezogen werden. Das Überwiegen der Zellulose im Holz gegenüber dem Lignin wird durch Veratmung einer entsprechenden Fruktosemenge erklärt.

Aufs Ganze gesehen kann die biologische Herkunft des Lignins aus Kohlehydraten also letzten Endes kaum bezweifelt werden. Es fragt sich jedoch, wie weit der Stabilisierungsprozeß in der Pflanze jeweils fortgeschritten ist, und ob bereits hier im lebenden Organismus der aromatische Zustand erreicht oder erst vorbereitet wird. Wir werden uns mit diesen Fragen noch weiter zu beschäftigen haben. Im Gegensatz zu anderweitig vertretenen Auffassungen muß aber schon hier betont werden, daß wir diejenigen Arbeiten, die sich mit der Struktur des isolierten Lignins erfolgreich beschäftigt haben, nicht entfernt für entwertet halten würden, wenn es wirklich einmal gelingen sollte nachzuweisen, daß die festgestellte Struktur nur einen nachträglich verwirklichten stabilen Zustand darstellt. Für die Holzforschung muß es auch als ein Glück bezeichnet werden, daß sich ihre Begriffswelt gerade am Fichtenholz entwickeln konnte, in dem anscheinend schon die größte Annäherung an diesen Zustand vorliegt, und das somit am ehesten einen sicheren Ausgangspunkt für die weitere Forschung vermitteln konnte. Daß das Lignin in den eigentlichen Hölzern eine durch ihre chemischen Eigenschaften von den übrigen Holzbestandteilen deutlich unterschiedene Substanz ist, wurde im ersten Abschnitt dieser Arbeit an einem umfangreichen Material dargetan und wird auch durch die vorliegenden Ausführungen bestätigt. Bei jungem Pflanzenmaterial liegt die Frage wohl sehr viel schwieriger, und auch im Buchenholz mögen, wie wohl auch in anderen Laubhölzern, zum Teil Vorstufen der Ligninbildung vorliegen.

Schrifttum.

- Kolloid-Z. **94**, 98ff. (1941).
- Bailey, Paper Trade J. **110**, T. S. 1 (1940).
- Brauns, Paper Trade J. **111**, T. S. 177 (1940).
- Harris, Ind. Engng. Chem. **32**, 1049 (1940); Ref. Cellulosechem. **19**, Lit. 23 (1941).
- Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1814 (1938).
- Staudinger und Dreher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1099 (1936).
- Ploetz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1885 (1939).
- Ploetz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 74 (1940).
- Waksman und Cordon, Soil Sci. **45**, 199 (1938); Ref. Holz als Roh- u. Werkst. **2**, 156 (1939).
- Virtanen, Koistinen und Kiuru, Suomen Kemistilehti **11**, Nr. 11, 30 (1938); Ref. Cellulosechem. **18**, 22 (1940).
- Ploetz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 57 (1940).
- Ploetz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 61 (1940).
- Ploetz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 790 (1940).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2538 (1929).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1902 (1930).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2103 (1931).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2109 (1931).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1059 (1937).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1473 (1937).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1072 (1937).
- Friese, Dtsch. chem. Ber. Ges. **73**, 1135 (1940).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1463 (1937).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1986 (1937).
- Freudenberg und Keller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 331 (1939).
- Hägglund, Holzchemie **1939** II, 170.
- Wiechert, Cellulosechem. **18**, 61 (1940).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1551 (1934).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 680 (1936).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 16 (1935).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 371 (1935).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1509 (1936).
- Vgl. z. B. Heß, Cellulosechem. **19**, 1 (1941).
- Pringsheim, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 664 (1930).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1598 (1936).
- Hilpert, Cellulosechem. **17**, 124 (1936).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1575 (1935).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 380 (1935).
- Storch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2367 (1935).
- Wedekind, Zellstoffaser **33**, 14 (1936).
- Hilpert, Cellulosechem. **17**, 25 (1936).
- Hilpert, Cellulosechem. **17**, 28 (1936).
- Corey, Calhoun, Mass, Canad. J. Res. **15**, Sect. B, 168.
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 108 (1937).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 514 (1937).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 113 (1937).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2209 (1937).
- Hägglund, Wbl. Papierfabrikat. **1933**, Sondernummer 18.
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 933 (1938).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 413 (1937).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 2220 (1938).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 607 (1939).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 400 (1939).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1582 (1939).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1962 (1938).
- Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1075 (1939).
- Schwalbe, Chemie der Zellulose II (Berlin 1938), 232.
- Kürschner, Cellulosechem. **12**, 281 (1931).
- Sherrard und Harris, Tagungsbericht der Amer. chem. Soc. **1936**; Papierfabrikant **35**, 27 (1937).
- Kürschner, Zellstoffaser **32**, Lit. 132 (1935); **33**, 49 (1936).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1303 (1938).
- Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1307 (1938).
- Freudenberg, Papierfabrikant **37**, 28 (1939).
- Odinow, Holzchem. Ind. **5**, 16 (1936); Ref. Chem. Zbl. **1938** I, 899.
- O. A. Müller, Papierfabrikant **38**, 186 (1940) und **37**, 225 (1939).
- Komarow, Chem. Zbl. **1937** I, 2609.
- Ritter, Ind. Engng. Chem. **17**, 1194 (1925).
- Sherebow, Chem. Zbl. **1938** I, 918.
- Palejew, Chem. Zbl. **1940** II, 2765.
- E. Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2345 (1937).
- Kurth und Ritter, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2720 (1934).
- Hägglund, Holzchemie II (Leipzig 1939), 228, nach Ritter.
- Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoffindustrie II (1922), 86.
- Hägglund, Holzchemie II (Leipzig 1939), 228.
- O. A. Müller, Papierfabrikant **38**, 239 (1940).
- O. A. Müller, Papierfabrikant **35**, 8 (1937).
- O. A. Müller, Papierfabrikant **36**, 81 (1938).
- Schwalbe, Cellulosechem. **17**, 120 (1936).

81. Ender und Uebel, *Cellulosechem.* **17**, 104 (1936).
82. O. A. Müller, *Papierfabrikant* **37**, 221 (1939).
83. O. A. Müller, *Papierfabrikant* **37**, 237 (1939).
84. O. A. Müller, *Papierfabrikant* **38**, 186, 192, 210 (1940).
85. Wislicenus, *Cellulosechem.* **31**, 149 (1933).
86. Wislicenus, *Papierfabrikant* Sondernr. 1933, 65.
87. Storch und Müller, *Cellulosechem.* **19**, 27 (1941).
88. Müller und Storch, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **72**, 73 (1939).
89. Vgl. hierzu auch Racky, *Papierfabrikant* **39**, 122 (1941).
90. Neuerdings [Berichte **74**, 308 (1941)] hat Friese ein Verfahren angegeben, bei dem das Holz nur Nitrostickstoff aufnehmen soll. Dieses Nitroholz kann anscheinend durch Alkali in Nitrolignin und Zellulose zerlegt werden. Isoliertes Lignin verhält sich insofern anders, als es bei der Reaktion mehr Stickstoff aufnimmt und mehr Methoxyl abgibt als das Lignin im Holz.
91. Ribbert erhielt aus azetyliertem Eichenholz ein Azetylignin, das sich nach Abspalten des Azetyls in Bisulfatlösung löste und sich auch von neuem azetylieren ließ. Fruktose und Oxymethylfurfural gaben dagegen kristallisierte Azetate und nur unbedeutende Mengen ligninähnlicher Stoffe [J. Amer. chem. Soc. **61**, 2190 (1939); ref. Holz als Roh- und Werkst. **4**, 41 (1941)]. Diese Beobachtungen sprechen gegen die Hilpert'sche Auffassung.
92. Vgl. hierzu auch die Angaben von Scharkow, *Forstchem. Ind. (russ.)* **3**, Nr. 6, 2 (1940); ref. *Cellulosechemie* **19**, Lit. 59 (1941).
93. Schmidt-Nielsen und Opperud fanden viel niedrigere Werte als Hilpert für die Zersetzung durch 72proz. Schwefelsäure [Kong. Norks. Vidensk. Selsk. Forhandl. **9**, 16 (1936)].
94. Wir haben bei einer großen Anzahl von Sulfitzellstoffen aus Fichtenholz sowie in einer ganzen Reihe von Fällen an diesem selbst neben der Pentosanbestimmung auch die Bestimmung des unvergärbaren Zuckers im Hydrolysat durch Oxydation mit karbonatalkalischer Kupferlösung nach Luff-Schoorl (*Z. Unters. Lebensmittel* **58**, 566, 1929) durchgeführt und sind, wenn auch natürlich zu keiner genauen Übereinstimmung, so doch zu einer befriedigenden gegenseitigen Bestätigung der Werte gekommen. Die Pentosanbestimmung wurde dabei im wesentlichen nach Kullgren und Tyden (Über die Bestimmung von Pentosanen, Stockholm 1929) durchgeführt. Bei Anwendung von Fehling'scher Lösung lagen die Werte an dieser Stelle allerdings anders. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Referate.

I. Grenzschnittforschung

(Physik und Chemie der Grenzschnitten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw.).

Larsen, E. C., und J. H. Walton-Madison, **Aktivierter Kohle als Katalysator von einigen Oxydations-Reduktionsumsetzungen.** (*J. phys. Chem.* **44**, 70, 1940.)

Aktivieren der Kohle zwischen 825 und 875° C macht sie am befähigsten für die H₂O₂-Zersetzung. Die bei 350° C vorbehandelte Kohle ist hierfür noch kein Katalysator. Aus Gelatine gewonnene Kohle (mit 1,6 Proz. N) ist viel aktiver als die aus Stärke oder Dextrin gewonnene. Kleine Mengen von Ferri-salzen hemmen, größere fördern die Reaktion.

R. E. Lg.

Chlopin, V., und W. Kusnetzowa-Leningrad, **Über die Adsorption des Radiums an Bleisulfat.** (*Acta physicochim. URSS.* **11**, 661, 1939.)

Einem großen Teil der früheren Arbeiten über die Adsorption von Ra-Salzen an kristallisierte Niederschläge wird der Vorwurf gemacht, daß die adsorbierenden Stoffe nicht genügend rein gewesen seien. Das gilt auch für die Versuche von L. Imre (1931) mit PbSO₄. Bei diesen war auch das störende Umkristallisieren der Kristalle während der Verarbeitung nicht vermieden worden.

Die Adsorption des isomorphen Radiumbromids ist eine primäre Austauschadsorption, d. h. sie wird durch den kinetischen Austausch gegen Oberflächenionen bedingt. Dabei findet keine andere von der Flächenladung des Adsorbens abhängige Art der Adsorption statt.

Die Oberfläche kristalliner Niederschläge läßt sich auch in Gegenwart fremder, mit den Gitterionen nicht isomorpher Ionen nach Paneth bestimmen. Nur muß in diesem Fall die Veränderung der Löslichkeit des Adsorbens berücksichtigt werden. [Darf man von einer Isomorphie der „Ionen“ sprechen? — Das würde etwas Neues bedeuten. Ref.] R. E. Lg.

Rienäcker, G.-Göttingen, **Über die Aktivierungsenergie in der heterogenen Katalyse.** (*Z. Elektrochem.* **46**, 369, 1940.)

Diese kann oft zur Kennzeichnung der Wirksamkeit des Katalysators benutzt werden, da man darin ein Maß für die energetische Wechselbeziehung zwischen Katalysatoroberfläche und Substrat sehen kann.

Die Aktivierungsenergie des HCOOH-Zerfalls ist am dispersen metallischen Wismut geringer als am kompakten. — Gewalztes, hartes Nickelblech hat eine höhere Aktivität und Aktivierungsenergie beim HCOOH-Zerfall als weiches, geglähtes. — Aktivierungsenergie des HCOOH-Zerfalls und der Äthylenhydrierung an geglähten, kompakten Metallkatalysatoren läßt keine Beziehung zu anderen Eigenschaften der Metalle (Ni, Pd, Pt, Cu, Au, Ag) erkennen, auch nicht zur Gitterkonstante.

R. E. Lg.

Lamb, A. B., und C. D. West-Cambridge Mass., **Die Adsorption von Stickoxyd durch pseudomorphe Körper.** (*J. Amer. chem. Soc.* **62**, 3176, 1940.)

Diese wurden hergestellt durch teilweise Entwässerung der kristallisierten Hydroxyde des Ca, Mg und Zn oder durch teilweise Entfernung der CO₂ aus ZnCO₃. Wie bei den Zeolithen (deren Adsorptionsvermögen nicht annähernd erreicht wird) erreicht die Adsorption einen Höhepunkt, wenn 80 bis 95 Proz. des Wassers ausgetrieben war. Die Tatsache, daß sie

bei vollständiger Entwässerung auf 0 sinkt, wird gedeutet durch einen Übergang der Oxyde in das natürliche Gitter durch Ausbildung sehr kleiner Kriställchen. Debye-Scherrer-Aufnahmen stützen diese Annahme. R. E. Lg.

Hedwall, J.A., und G. Cohn-Göteborg, **Photoaktivierung von festen Körnern und ihre Wirkung auf die Adsorption.** (Nature [London] 143, 330, 1939.)

Gleicher Inhalt wie in Kolloid-Z. 94, 57, 1941. Auch hier wird erwähnt, daß es etwas anderes sei als die häufiger bearbeitete Energiewanderung im Kristall. [Ein Versuch, beide Prinzipien zu vereinen, fehlt noch. Es wäre aber wichtig, ob bei alleiniger Bestrahlung des Kristalls an einer Stelle eine Aufhebung der Adsorption an einer unbestrahlten Stelle möglich wäre.] E. R. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Skljarenko, S. J., und M. K. Baranajew, **Über den Einfluß von Filmen oberflächenaktiver Substanzen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Lösungen.** (J. physic. Chem. USSR. 12, 271, 1938.)

Bei nichtoberflächenaktiven Stoffen beschränkt sich die Verzögerung der Verdampfung darauf, daß die auf der Flüssigkeit ausgebreitete Schicht ihren Durchtritt verzögert. Bei gelösten oberflächenaktiven Stoffen kommt als zusätzliche Hemmung der Umstand hinzu, daß die zudeckende Schicht ihre Anreicherung an der Oberfläche, also die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Lösemittels, stört. R. E. Lg.

Ehrenberg, W., **Bemerkung über den Schutz dünner Metallschichten gegen Korrosion.** (J. sci. Instruments 17, 41, 1940.)

Der Vorschlag von Cocterier, auf Glas aufgedampft W oder Mo mit einer aufgedampften Quarzschicht zu überziehen, bewährt sich nicht immer, weil letztere Schicht leicht zur Rissebildung neigt, so daß hier der O_2 vordringen kann. Eine aufgedampfte Schicht von Zinkorthophosphat bleibt geschlossener. R. E. Lg.

Sebba, F., und H. V. A. Brisco, **Die Verdampfung von Wasser durch einmolekulare Schichten.** (J. chem. Soc. London 1940, 106, 114 und 128.)

Die auf einer Wasseroberfläche erzeugten monomolekularen Schichten von Albumin, Ölsäure oder Cholesterin hemmen die Entwicklung des Wasserdampfes nur sehr wenig, solche aus Stearinsäure oder Zetylkohol dagegen sehr stark. Stoffe mit hydrophilen Gruppen, die also die Aufnahme von Wasser in die Deckschicht erleichtern, wirken wenig. Schichten aus langen Ketten wirken stärker hemmend als solche aus kurzen. [In einer fast gleichzeitigen Arbeit fand N. I. Glasow, J. physic. Chem. URSS. 13, 840, 1939, eine starke hemmende Wirkung durch oberflächenaktive Stoffe. Ref.] E. R. Lg.

Strong, J., und B. Dibble-Pasadena, **Untersuchungen an dünnen aufgedampften Silberschichten auf Glas.** (J. opt. Soc. Amer. 30, 431, 1940.)

Zwei Formen des Silbers werden festgestellt, die als Modifikationen angesprochen werden. Die α -Form läßt blaues Licht durchgehen, ist frei von Streulicht und nähert sich der Form des kompakten Silbers. Die

β -Form hat je nach der Dicke verschiedene Farben und zeigt Streulicht. [Teilchengröße und Teilchenform, d. h. Münz- und Mohrform des Ag wären zu unterscheiden. Die Annahme von Modifikationsunterschieden ist unnötig. Ref.] R. E. Lg.

Wilman, H., **Die Struktur und Orientierung von Silberhalogeniden.** (Proc. phys. Soc. 52, 323, 1940.)

Durch Aufdampfen auf Steinsalzflächen bei 200° C im Vakuum erhaltene Ag-Schichten von einigen hundert Å wurden durch Erhitzen auf 500° C in Einkristallschichten verwandelt und dann der Wirkung von Cl-, Br- oder J-Dämpfen ausgesetzt. Die senkrechte Elektronendurchstrahlung zeigt, daß die Halogenide dann in einfacher oder verzwilligter Weise zum Silbergitter orientiert sind, wenn die Umwandlung langsam erfolgt war. R. E. Lg.

Walkenhorst, W.-Hannover, **Über physikalische Eigenschaften von im Vakuum aufgedampften Aluminiumschichten.** (Dissertation, Hannover 1940.)

Zur Herstellung optisch einwandfreier Al-Spiegel ist eine möglichst hohe Verdampfungstemperatur im Hochvakuum notwendig. Bei großer Verdampfungs-geschwindigkeit erreicht die Dichte fast die des kompakten Metalls. Bei geringerer Geschwindigkeit erniedrigt sie sich. Das optische Verhalten ist stark abhängig von der Homogenität: Mit Pausen aufgedampfte zeigen geringere Reflexion und größere Durchlässigkeit, wahrscheinlich weil Trennschichten zwischen den einzelnen Lagen vorhanden sind.

Wenn durch Bestrahlung mit UV die Oxydschicht dicker wird, so ist dieses keine unmittelbare Strahlungswirkung, sondern bedingt durch das sich dabei entwickelnde Ozon. R. E. Lg.

Koch, P.-A.-Dresden, **Geschaffene Nichtzellulose-Faserstoffe und ihre Eigenschaften.** (Mitt. Lehrst. Faserstoffk. Dresden 1, 12, 1940.)

„Kunstseide“ als Dachbegriff für alle künstlich hergestellten Garne, die aus vielen endlosen Einzel-fäden bestehen. Darunter fallen auch „Vingon“, „Nylon“. (In Amerika können letztere nicht als „Rayon“ angesehen werden, weil dieser Ausdruck sich nur auf Zellulosepräparate bezieht.) Als „Zellwolle“ werden seit 1935 ebenfalls nur Zellulosepräparate bezeichnet. „Zellwolle“ ist also nur ein Gattungsbegriff, der weder Kaseinfasern noch vollsynthetisch hergestellte Polyvinylfasern erschließt. Die Dachbezeichnung für alle künstlich erzeugten Kurzfasern ist „Geschaffene Faser“.

Koch gibt eine ausgezeichnete Übersicht über die Verwendungsversuche von Gelatine, Kasein, Pflanzeneiweiße, Bestandteile der Meeresalgen. Die gewöhnlich angewandte Härtung mit Formaldehyd beseitigt nicht genügend die Wasserbindung. Die Spinnflüssigkeit der Seidenraupen ist für eine „künstliche Naturseide“ benutzt worden. Ebenso Wollkeratin. Réaumur hat schon 1734 an die Verwendung von Glas gedacht. Den wichtigsten Weg sieht Koch im Vollsynthetischen. R. E. Lg.

Brill, R.-Heidelberg, **Über den Mechanismus der Verfestigung des Naturseidefadens beim Spinnen.** (Naturwiss. 29, 221, 1941.)

Beim Eintrocknen findet eine röntgenographisch nachweisbare Kristallisation statt (Brill 1930). Da der Drüseninhalt auch durch die mechanische Beanspruchung beim Spinnen fest wird (C. Foà, Kolloid-Z. 10, 7, 1912), rechnete K. H. Meyer (1940) damit, daß die Drüsenflüssigkeit übersättigt war. Im An-

schluß an die in einer vorangehenden Mitteilung aufgedeckte intermolekulare Wasserstoffbindung bei hochmolekularen Stoffen mit Peptidbindungen gibt Brill folgende Deutung: Beim Abgleiten der Moleküle aneinander beim Spinnvorgang stellen sich viele NH- und CO-Gruppen benachbarter Moleküle einander gegenüber. Dadurch kristallisieren sie zusammen.

Der amorphe Anteil, der neben dem zur Kristallisation fähigen in der Drüse vorhanden ist, verhindert so wohl das Kristallisieren innerhalb der Drüse.

R. E. Lg.

Dérivé, M., **Über die Erzeugung zusammenhängender Schichten durch einige kryptokristalline Mineralien.** (C. R. Acad. Sci. 212, 126, 1941.)

Wie Bentonit gibt auch ein Mineral $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zusammenhängende Blätter, wenn man die wässrige Suspension auf Glasplatten auf trocknen läßt. Ein 4 cm langes Stück von 0,6 mm Dicke ließ sich um 90° biegen und hatte 20 kg/qcm Reißlänge. — Mit Glimmer ist das nicht möglich. R. E. Lg.

Löbering, J.-Kelheim, Donau, **Problematisches aus dem Gebiete der Faserstoff-Forschung. I.** (Melliands Textilber. 22, 245, 1941.)

Von Faserstoffen, die von der Zellulose ausgehen, ist in der Zukunft noch viel zu erwarten. Heute sind weder der Bau des Zellulosemoleküls noch die Gesetze seiner Reaktionsweise restlos geklärt. Obgleich 90 Proz. der Zellwolle Deutschlands aus Viskose hervorgehen, wissen wir trotz sehr vieler Arbeiten noch so wenig von der Alkalisierung und Sulfidierung der alkalisierten Zellulose, daß das technische Arbeiten als ein empirisches bezeichnet werden muß. Eine Reihe von Schwierigkeiten, die einer wissenschaftlichen Erforschung entgegenstehen, wird hier geschildert. Für den Textilwert ist weder der Zellstoff noch der Spinnprozeß allein ausschlaggebend. Die Orientierung der kristallisierten Bereiche muß von Bedeutung sein. Wider Erwarten zeigte sich aber, daß zwei Zellwollen mit weniger gut ausgebildeten Röntgendiagrammen bessere Textilwerte besaßen wie solche aus Lintersviskose mit ausgeprägtem Diagramm.

R. E. Lg.

Hopff, H., **Über Superpolyamide und ihre Anwendungsgebiete.** (Melliands Textilber. 22, 249, 1941.)

Sie entstehen nach W. H. Carothers durch Umsetzung von zweibasischen Säuren mit Diaminen oder durch Selbstkondensation von Aminokarbonsäuren. Sie ähneln im Aufbau natürlichen Eiweißkörpern. Beim Erwärmen auf eine gewisse Temperatur erweichen sie schlagartig, besitzen also nicht den Plastizitätsbereich der bekannten thermoplastischen Kunststoffe. Die dünnflüssigen Schmelzen lassen sich zu Fäden ausziehen. Bei der Reckung erfolgt Parallelorientierung der langen Fadenmoleküle. Die Zerreißfestigkeit wird dadurch so gesteigert, daß sie bei Nylonfaser (Dupont) doppelt so groß ist wie die der natürlichen Seidenfaser. Nach den Röntgendiagrammen von Brill liegen bei ihr die CO- und NH-Gruppen benachbarter Fadenmoleküle einander gerade gegenüber. Die Anziehung dieser stark polaren Gruppen und ihre hohe Molekulation schafft die Festigkeit. — Auch die Igamide der I. G. sind Superpolyamide.

R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Anderson, H. V., und F. P. Hochgesang, **Die Kupfersulfat-Natriumsilikat-Reaktion.** (J. phys. Chem. 44, 439, 1940.)

Aus Untersuchungen über Silikatgewächse war es längst bekannt, daß hierbei keine Kupfersilikate entstehen. Hier wird die Frage durch eine röntgenographische Untersuchung beantwortet: Es entsteht ein Gemisch basischer Kupfersulfate, das durch SiO_2 -Gel stabilisiert ist.

R. E. Lg.

Bull, H. B.-Chicago, **Osmotischer Druck von Eialbuminlösungen.** (J. biol. Chemistry 137, 143, 1941.)

Er legt für das nichthydratisierte Molekül ein Molekulargewicht von 45160 nahe, für das hydratisierte 61440. Letzterer Wert ergibt sich auch aus der Diffusionskonstante unter der Voraussetzung, daß das Molekül sphärisch ist. [Wünschenswert wäre die Untersuchung eines bei Elektrolytmangel denaturierten Eialbumins, das dann noch keine Neigung zur Koagulation hat. Wird Diffusion und Viskosität jetzt auf Faserstruktur hinweisen? Ref.] R. E. Lg.

Kast, W., und A. Prietzsch, **Die molekulare Struktur des unterkühlten und des glasigen Äthylalkohols.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 112, 1941.)

Die Röntgenuntersuchung ergibt, daß der wasserfreie Alkohol, der aus dem unterkühlten Zustand leicht kristallisiert, bei der Unterkühlung langgestreckte Ketten bildet, denen eine Einspringung in ein Gitter nicht erschwert ist. Anders ist es bei einem geringen Wassergehalt. Der glasige Zustand, der sich bei -190°C einstellt, erhält sich, weil nun die Ketten dreidimensional fächerförmig sind, ähnlich wie das bei den Silikatgläsern angenommen wird.

R. E. Lg.

Weidinger, A.-Amsterdam, **Strukturchemische Untersuchungen auf dem Eiweißgebiet.** (Collegium 1940, 1.)

Schrifttumsübersicht über das letzte Jahrzehnt. Von den faserförmigen Eiweißen wird Seidenfibrin hauptsächlich an Hand von Meyer und Mark, Keratin im Anschluß an Astbury und Myosin im Anschluß an Weber geschildert. Dann folgen die globularen (korpuskularen) Eiweiße, deren Struktur weniger enthüllt ist. Die kristalline Struktur der Gelatine sollte die belehren, welche immer noch einen Gegensatz zwischen Kolloid und Kristall erblicken. Allerdings wird hinzugesetzt, „daß bei einem so wenig reichen Spektrum jede Interpretation sehr hypothetisch bleiben muß, und daß die Interferenzflecke bei weitem nicht scharf genug sind, um eine zuverlässige Vermessung zu ermöglichen“. Die Unterscheidung der intra- und intermizellaren Quellung der Gelatine wird von Katz übernommen. Anteile der Gelatine, die im Röntgenogramm amorph erscheinen, seien wahrscheinlich nur weniger gut orientiert. [Auf den Gehalt der meisten Gelatinen an Gelatose ist hier wohl zu wenig Rücksicht genommen.] Die große Rolle der gewebearchitektonischen Faktoren in der Stabilität des Eiweißkomplexes wird mit Jordan Lloyd erläutert an der großen Zunahme der Quellsfähigkeit beim Feinvermahlen des Kollagens usw. Sehr beachtenswert sind auch die Versuche, Zusammenhänge zwischen fibrillaren und globularen Eiweißen zu finden. Der Doppelcharakter des Federkeratins ist vielleicht

das Resultat einer sekundären Polymerisation von globularen Molekülen, welche selbst pseudofibrillar sind.
R. E. Lg.

Weidinger, A., und H. Pelser-Amsterdam, Histol. Lab., **Über den Mechanismus der Wasseradsorption in Gelatinegel.** (Acta brev. Neerl. 10, 25, 1940.)

E. Hatschek (1936) hatte festgestellt, daß eine CoCl_2 enthaltende Gelatinegallerte die blaue Farbe des wasserfreien Salzes annimmt, ehe sie ihr Wasser ganz verloren hat. Dieser Wasserrest wird als „gebunden“ angesehen.

Röntgenogramme von Gallerten, die 2 Proz. CoCl_2 berechnet auf trockne Gelatine, enthielten, zeigten an, daß bis zu 35 Proz. das Wasser ausschließlich intermizellar adsorbiert ist und das CoCl_2 nicht hydratisieren kann. Über 35 Proz. beginnt die intramizellare Aufnahme. Die Affinität der Gelatine ist also viel größer als das Fassungsvermögen der Intermizellarräume.

[Oder weiten sich die Kapillaren durch einen Wasseranteil, der nun weniger stark adsorbiert ist? — Eine lufttrockne Gelatineschicht läßt, wie es E. Albert nachgewiesen hat, absoluten Alkohol durchtreten, während der etwas wasserhaltige sich selbst den Weg durch Zuquellung der Poren verstopft. Ref.]

R. E. Lg.

Beek, J., und A. M. Sookne, **Elektrophorese von Kollagen.** (J. Amer. Leather Chem. Assoc. 34, 641, 1939.)

Der isoelektrische Punkt liegt beim unbehandelten Hautkollagen bei pH 7,0; nach Kälkung bei pH 5,3. Gelatine, die durch 18stündiges Erhitzen von ungekalktem Hautkollagen unter Wasser (also ohne Säure- oder Laugebehandlung) gewonnen war, hat ihren isoelektrischen Punkt bei pH 5,0. R. E. Lg.

Staudinger, H., und F. Zapf-Freiburg i. B., **Über makromolekulare Verbindungen.** 265. Mitt. **Über das Glykogenxanthogenat.** (J. prakt. Chem. N. F. 157, 1, 1940.)

Es wird nochmals der Unterschied in der spezifischen Viskosität der Lösungen von sphäromakromolekularen und linearmakromolekularen Verbindungen in Erinnerung gebracht: Bei letzteren erhebliche Viskositätserhöhung durch Schwarmbildung zwischen den langen Fadenmolekülen.

Vom Aufbau der Proteine ist noch wenig bekannt. „Man weiß nicht einmal, ob die Teilchen einer Proteinlösung Makromoleküle im chemischen Sinn sind, oder ob sie einen komplizierteren Aufbau besitzen.“ Da der Bau des Glykogens bekannt ist, wurde sein Xanthogenat als Beispiel eines heteropolaren sphärischen Stoffes benutzt. Die Kugelgestalt, die beim Glykogen schon durch die Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop (R. Husemann und H. Ruska) bewiesen worden war, zeigt sich auch beim Verhalten bei der Viskosimetrie. Zur Deutung von Abweichungen von den berechneten Werten wird angenommen, daß eine große Menge von Lösungsmittel im Innern der Kugeln festgehalten wird, was auf einen sehr lockeren, weit verzweigtes Gerüst der Glukoseketten in ihnen zurückgeführt wird. Bei den kugelförmigen Eiweißstoffen (Ovalbumin, Hämoglobin) ist das nicht der Fall. Sie sind kompakt wie ein Latextröpfchen. Nur die Oberfläche dieser Eiweißteilchen wird solvatisiert sein. Die von Anderen so oft abgelehnte Zyklol-Theorie von D. M. Wrinch (1937) wird als Deutungsmöglichkeit erwähnt.
R. E. Lg.

Sponsler, O. M., J. D. Bath und J. W. Ellis-Los Angeles, **Die Bindung des Wassers an Gelatine auf Grund der Molekülstruktur.** (J. phys. Chem. 44, 996, 1940.)

Röntgen- und Infrarotspektren machen es wahrscheinlich, daß 35 Proz. Wasser durch Wasserstoffbrücken chemisch an das Gelatinemolekül gebunden sind.
R. E. Lg.

Linderstrom-Lang und C. F. Jacobsen-Kopenhagen, Carlsberg Lab., **Über die Eigenschaften von 2-Methylthiazolin und ihre Beziehung zum Proteinproblem.** (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. Chim. 23, 289, 1940.)

[Die „Denaturierung“, der Übergang von hydrophilen Proteinen durch Erhitzen usw. in den hydrophoben Zustand ist für die Kolloidchemie von solch praktischer Bedeutung, daß auch ein Hinweis auf das Wesen dieser Umwandlung gestattet ist.]

Das meiste ist chemisch noch ungeklärt. Gesichert ist seit L. J. Harris (1923) das „Auftreten“ von Thiolgruppen. Dafür gibt es zwei Deutungsversuche: I. Sie waren bei der Bildung des Proteinmoleküls so gebunden worden, daß sie ihre Eigenschaften verloren hatten. Durch Zerreißen von Brücken zwischen S- und anderen Atomen sollen die Thiolgruppen wirklich befreit werden. Oder II. durch eine sterische Äußerung: Verlust der Aktivität durch Einschluß („concealment“) in das Innere eines verwickelten Netzwerks. Denaturierung bringt sie an eine Oberfläche.

Beide Auffassungen werden als gleichberechtigt erklärt. Nur wegen der leichteren Nachprüfung findet eine Beschränkung auf die erstere statt. Als Modell dient die verhältnismäßig einfache Verbindung 2-Methylthiazolin. Auch dieses läßt Thiolgruppen „erscheinen“, wenn man die Lösung erhitzt. Das gleiche beobachtet man bei der Hydrolyse der schwachen Base in saurer Lösung und bei der Reaktion mit Ammonium- und Amin-Ionen. Jedoch wird der Vorbehalt gemacht, daß beim Protein noch Anderes zu der Öffnung eines thiazolinähnlichen Ringes hinzukommen mag.

Vorläufig ist nicht damit im Zusammenhang zu bringen die von J. T. Edsall (1939) festgestellte Tatsache, daß das bei der Einwirkung von Ammonium- oder Amin-Ionen auf Myosin zu beobachtende Erscheinen von Thiolgruppen mit einem gleichzeitigen Verschwinden der Strömungsdoppelbrechung begleitet ist. [Nach Deutung II sollte man gerade das Umgekehrte erwarten. Ref.]
R. E. Lg.

Abe, Sh., **Über das Verhalten der Aluminium-Gel-Träger auf die Hydrogenierung von Kreosot, III.** (Bull. Inst. phys. chem. Res. 19, 1297, 1940.)

Von den 9 untersuchten Aluminium-Gelen, welche als Katalysatorträger benutzt wurden, werden 4 als die besten bezeichnet. Die Zahlen für die Hydrierung der Öle bewegen sich jedoch nur zwischen 95,3 und 98,4 Proz.
R. E. Lg.

Moeller, Th.-Urbana, **Einige bemerkenswerte Beispiele rhythmischer Fällung.** (J. chem. Educat. 17, 519, 1940.)

Eine Gallerte im Reagensglas aus 5 ccm 10proz. Gelatinelösung mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ n Kobaltnitrat wird überschichtet mit 10 ccm $\frac{1}{5}$ n NH_4OH . Es entsteht eine Bänderung des Hydroxyds.
R. E. Lg.

Kling, W., und H. Schwerdtner-Chemnitz, **Spontane Emulgierung, ein Beitrag zur Kenntnis des**

Emulgierungsvorganges. (Melliands Textilber. 1941, Nr. 1.)

Kleine Ölsäuretröpfchen wurden auf dem Objektträger mit zwischenflächenaktiven Lösungen in Berührung gebracht und die Veränderungen des Tropfens in Reihenbildern festgehalten. Auch ohne eine von außen zugetragene Bewegung fand in vielen Fällen eine Emulgierung des Öltropfens statt. Bei der Einwirkung des Oleats und Laureats des Na sieht man anfangs radiale Strähnen aus dem Tropfen herausziehen. [Das Bild ist übrigens kaum anders wie bei verdünnter NaOH. Die Seifenbildung aus der Ölsäure ist hier also in Rechnung zu setzen. Ref.] Die ebenfalls anionenaktiven Igepone wirken lebhafter ein. Besonders stürmisch und unter starker Bewegung des Tropfens verläuft die Reaktion mit Gardinol, einem Fettalkoholsulfonat. Die quallenartigen Bewegungen stoßen die sich bildenden Häute ab. — Ganz anders verhalten sich nichtionogene Stoffe, die sich wie Astorit als Waschmittel bewährt haben. Sehr kleine Ölsäuretröpfchen werden nach außen geschleudert. Das kationenaktive Laurylpyridiniumbromid gibt dem Tropfen, wahrscheinlich infolge Umladung, eine Art Substantivität gegenüber dem Glas. Er klebt daran fest. [Also das Gegenteil zur Waschwirkung.] Die schwache Emulgierung kommt bald zum Stillstand. Zu ähnlichen Versuchen mit den wohl wichtigeren Ölen, auch Mineralölen, wird angeregt.

R. E. Lg.

Söllner, K., D. Abrams und Ch. W. Carr-Minnesota, **Die Struktur von Kollodiummembranen und ihr elektrisches Verhalten.** (J. gen. Physiol. 24, 467, 1941.)

Schon bei den Versuchen von L. Michaelis (1925) mit trocknen Kollodiummembranen war es aufgefallen, daß die verschiedenen Kollodiumsorten sich sehr verschieden verhielten. Nur Schering's Celloidin gab wiederholbare Maxima der Konzentrationspotentiale und praktisch brauchbare Permeabilitätsverhältnisse. Wilbrandt (1935) fand Schering's DAB. VI am geeignetsten. Das zeigt sich auch bei den feuchten Membranen, die auf ihre Eigenschaften bisher noch zu wenig untersucht worden sind. Auch die anomale Osmose von J. Loeb zeigt sich nur bei bestimmten Kollodiumsorten.

Es wird festgestellt, daß das elektrochemische Verhalten ausschließlich von Verunreinigungen saurer Natur bestimmt wird, die in dem zur Membranherstellung benutzten Kollodium enthalten waren. Daß der Nitrierungsgrad keine wesentliche Rolle spielt, hatte schon Michaelis festgestellt. Die hier bedeutsamen sauren Verunreinigungen sind zurückzuführen auf teilweise Oxydationen, die während der Herstellung der Nitrozellulose eintraten. Saure Schwefelsäureester sind es nicht.

R. E. Lg.

Scheibe-München, **Energiefortleitung in Molekülen und ihre Bedeutung in der Biologie.** (Umschau 45, 161, 1941.)

Die plättchenförmigen Moleküle von Pseudoisozyaninfarbstoffen polymerisieren bei Überschreitung einer gewissen Konzentration durch geldrollenähnliches Zusammenlegen zu Stäbchen, wodurch die Viskosität stark ansteigt und dann Gallertbildung eintritt. Die Energie von einfallenden Lichtquanten, die auf eine Stelle eines solchen Kristallits gelangt, kann sich über das ganze Molekül verbreiten. Das zeigt sich daran, daß der Einbau eines einzigen Fremdmoleküls die Fluoreszenz eines aus einer Million Einzelmolekülen

bestehenden Polymerisat-Kristalliten verhindern kann. Die Energie begibt sich zu jenem Löschmolekül, wo sie verbraucht wird. Auf diese Weise wirken diese Farbstoffe auch als ausgezeichnete optische Sensibilisatoren für das Bromsilber der photographischen Schicht. [Der Vergleich mit dem ins Gitter eingebauten Löschmolekül hat zur Voraussetzung, daß die durch Adsorption oder anderswie bewirkte Anlagerung des Sensibilisators an das AgBr-Korn, so ähnlich einer Gittereinlagerung ist, daß sich diese „Kolloid-Symbiose“ in bezug auf Elektronenübertragung wie eine kristalline Einheit verhält. Ref.]

In den Chromosomen sind die Gene mit den Löschmolekülen (oder dem AgBr) vergleichbar. Die Strahlung braucht die Gene selbst gar nicht getroffen zu haben. Die Energie wird zu den Genen geleitet (Timoféeff, Möglich, Jordan). Dort der Verbrauch zur Mutation. Zur Annahme von Kaplan, daß in den Chromosomen die Thymonukleinsäuren die Rolle der Fortleitung übernehmen, bemerkt Scheibe: Die darin vorhandenen Thymin- und Guaninreste sind, ähnlich wie die Chinolinkerne, flache aromatische Ringe, die ebenfalls geldrollenähnlich aufeinandergelegt sind.

So bilden auch bei der CO₂-Assimilation nach Geffron (1937) etwa 2500 Chlorophyllmoleküle eine „Assimilationseinheit“, an die nur ein CO₂-Molekül angelagert ist. Jedes dieser Einzelmoleküle kann Licht absorbieren und zum CO₂-Molekül die Energie hingleiten.

R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Frimberger, F.-Münster i.W., **Zur Methodik der Sublimatfällungsreaktion nach Takata.** (Med. Welt 13, 1392, 1939.)

Die Flockung von alkalisch gemachtem Serum durch Sublimat ist hauptsächlich zur Diagnostik von Leberkrankheiten benutzt worden. Die Tatsache, daß die Reaktion sich nicht an allen Tagen gleich verhält, wird hier auf Schwankungen der Temperatur im Arbeitsraum zurückgeführt. Es wird deshalb empfohlen, sie bei der gleichmäßigen Temperatur des Brutschranks bei 37° C auszuführen.

R. E. Lg.

Frimberger, F.-Münster i.W., **Über die Verwendbarkeit der Blutsenkung in Wissenschaft und Praxis.** (Med. Welt 14, 478, 1940.)

In einfachen Salzlösungen sinken die roten Blutkörperchen langsam einzeln ab. In anderen Fällen wird der „Ballungsfaktor“ merkbar: Die Körperchen treten allmählich zu Aggregaten zusammen, die viel rascher sinken, bis die eintretende Verdichtung eine erhebliche Verzögerung bringt. Deshalb hier die S-Kurve, die Fahraeus schon festgestellt hatte.

Der Ballungsfaktor ist im Plasma an die Globuline, vor allem an das Fibrin gebunden. Aber auch zugesetzte Gelatine, Gummiarabikum, selbst ein Polyvinylalkohol (Vinasol) führen Ballung herbei. [Vgl. auch das Viskositätsmodell an Suspensionen roter Blutkörperchen in einer Lösung von Gummiarabikum: Kolloid-Z. 84, 196, 1938.]

R. E. Lg.

Gotô, H.-Sendai, **Fluoreszenzanalyse, III. Über „Fluoreszenz-Adsorptionsindikatoren“.** (Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. I 28, 513, 1940.)

Von den acht, an sich sehr lehrreichen Abhand-

lungen über meist Mikroanalysen mit fluoreszierenden Indikatoren berührt diese kolloidchemische Probleme.

Die seit Fajans (1923) benutzten Adsorptionsindikatoren bei der Fällungsanalyse wurden bei gewöhnlichem Tageslicht benutzt. An ihre Stelle treten hier, zunächst für die argentometrische Titration, fluoreszierende Stoffe, die im UV. beobachtet werden. Einige sind deshalb brauchbar, weil sie eine plötzliche Intensitätsänderung beim Äquivalenzpunkt geben. Dazu gehören Fluoreszein, Eosin, Phloxin, Dichlorfluoreszein und β -Naphthol. — Als Schutzkolloid zugesetztes Dextrin stört zuweilen die Adsorption des Farbstoffs.

[Auch in einer gleichzeitigen Arbeit von A. S. Ruiz und R. Portillo, Ann. Soc. españ. Física Quím. 36, 91, 1940, wird der störende Einfluß von Albumin, Kasein, Na-Proteinat, besonders aber von Tannin auf die Adsorptionsindikatoren Uranin und Na-Eosinat festgestellt.] R. E. Lg.

Schuberth, H., Hyg. Inst. d. Universität Frankfurt a. M., **Untersuchungen über Sauton-Tuberkulin und seine Reinigung.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 266, 225, 1940.)

Mittels Tanninfällung gelingt es, aus Sauton-Tuberkulin die spezifisch wirksamen Stoffe auszufällen. Durch Behandlung des Niederschlags mit Azeton-Salzsäure läßt sich ein hochwirksames Tuberkulin in Pulverform gewinnen. Zu noch wirksameren Präparaten kommt man mittels der Tanninfällung, wenn man ein durch Elektrodialyse im Elektro-Schnelldialysator nach Brintzinger unter Verwendung von Kuprophanmembranen vorgereinigtes Tuberkulin als Ausgangsmaterial verwendet. Der Totwert für ein tuberkulöses Meerschweinchen beträgt 0,07 mg, der Hautwert $\frac{1}{22000}$ mg. Bei quantitativen Versuchen zeigte es sich, daß in der Kulturflüssigkeit eines humanen Tuberkelbazillenstammes die durch Tannin fällbaren Eiweißsubstanzen praktisch nur bis etwa zu 60 Tagen zunehmen. Die spezifische Wirksamkeit des Tuberkulins ging etwa der Menge der durch Tannin fällbaren Eiweißsubstanzen parallel. Die Menge der durch Azeton bei Säurereaktion aus dem Tuberkulin fällbaren Substanzen nimmt über 60 Tage hinaus noch um etwa auf das Doppelte zu. Diese Zunahme ist jedoch im wesentlichen durch eine Vermehrung der Kohlenhydratkörper bedingt. Sie ergeben keine Glykogen- oder Stärkereaktion. Nach Säurehydrolyse konnte über das Osazon das Vorhandensein von reichlich Glukose nachgewiesen werden. H. K.

Clauberg, K. W., und Fr. Sartorius, Hyg.-Bakt. Inst. d. Militärärztl. Akademie u. d. Bakter.-Serol. Inst. d. Horst-Wessel-Krankenhauses Berlin, **Über Erfahrungen mit Serumkonservierung durch Kälte-Hochvakuumtrocknung, zugleich ein Beitrag zur Frage der Konservierung gebrauchsfertiger Anti-M- sowie Anti-N-Abgüsse für den Blutfaktorennachweis.** (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I 146, 389, 1941.)

Es ist möglich, durch Hochvakuumtrocknung gefrorener Sera sowohl Komplemente als auch Ambozeptoren zu konservieren. Bis zu drei Monaten ergaben derartige Komplementkonserven die gleichen Ergebnisse wie Frischkomplemente. Auch die Kombination Trockenambozeptor—Trockenkomplement erwies sich als völlig leistungsfähig. Bei agglutinierenden Seren ergab sich während einer Beobachtungszeit von 6 Wochen gleichbleibende Wirksamkeit der

Trockensera. Bei der Herstellung von Trockenbakterien für die Agglutinationsprüfung zeigte sich bei der Verwendung vorher durch Formalin abgetöteter Keime eine Störung der Suspendierbarkeit. Durch Phenol abgetötete Bakterien eignen sich besser für die Konservierung. Vielleicht dürfte es sich empfehlen, die Bakterien überhaupt ohne vorherige Abtötung zu konservieren. Auch Testsera für die Blutgruppenbestimmung ließen sich einwandfrei über längere Zeiträume im getrockneten Zustand aufbewahren. Dadurch kann die forensisch wichtige Möglichkeit gegeben sein, derartige Testsera zentral herzustellen und nach staatlicher Prüfung einem größeren Kreis von Laboratorien zugänglich zu machen. H. K.

Clauberg, K. W., Hyg.-Bakter. Inst. d. Militärärztl. Akademie u. d. Bakteriologie-Serol. Inst. d. Horst-Wessel-Krankenhauses Berlin, **Ist Agar in der bakteriologischen Nährbodentechnik durch Kieselsäuregallerte ersetzbar?** (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I 147, 75, 1941.)

In zahlreichen Versuchen wurde eine weitere Verbesserung der Wasserglasnährböden (Kieselsäuregel) als Agarersatz in der Bakteriologie angestrebt. Es zeigte sich jedoch, daß Mischnährböden mit Gelatine, Pflanzenschleim, Opekta, Tylose, Polyvinylalkohol zu keinem Erfolg führten. Am besten bewährte sich ein Kieselgelnährboden auf der Grundlage von 6 Proz. Wasserglasgehalt mit einem pH von 7,2. Für das Wachstum der Mikroorganismen war eine merkliche Verbesserung durch Zusatz von Glycerin und Asparagin zu erzielen. Auch Zusatz von Blut bzw. Serum ist möglich. Dadurch wird das Erstarrungsvermögen der Wasserglasplatte gesteigert. Es bewährte sich ein Nährboden aus 5 Proz. Blut und 3—4 Proz. Wasserglas. Zusammenfassend wird betont, daß zwar eine allgemeine Verwendbarkeit der Kieselsäurenährböden in bakteriologischen Laboratorien erreichbar erscheint, im Augenblick aber eine derartige Umstellung noch nicht verantwortet werden kann. H. K.

Bourdillon, J.-New York, Rockefeller Found., **Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Diffusion von biologisch aktivem Material.** (J. gen. Physiol. 24, 459, 1941.)

Die so erfolgreiche optische Diffusionsmessung kann nicht angewandt werden auf Mischungen oder auf Suspensionen, z. B. von Viren. Hier muß die Menge in den einzelnen Lagen durch Messung der spezifischen Wirksamkeit des Stoffes bestimmt werden. Einen großen Teil der bisherigen Störungen durch Konvektion, Erschütterung usw. hat der Diffusionsapparat von Northrop und Anson beseitigt. Diese Vorrichtung wird hier etwas abgeändert.

Eine kristalline Katalase aus Ochsenleber zeigt eine Diffusionskonstante von $3,1 \times 10^{-7}$ qcm/sec.

R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Lettau, H.-Königsberg/Pr., **Versuch einer Bilanz im Kondensationskernhaushalt der Troposphäre im Durchschnitt für die ganze Erde.** (Ann. Hydrogr. 67, 551, 1939.)

Es wird gewagt, die Gesamtanzahl der bei Expansionsversuchen sichtbar zu machenden Teilchen auf 10^{27} zu schätzen = 10^8 Kerne je qcm. Herkunft

vom Landuntergrund, der Meeresfläche, von Bränden und Vulkanen. Außerterrestrisches ist zu geringfügig. Dieser Neubildung soll eine etwa gleichstarke Vernichtung entgegenstehen. Denn sonst würde sich die Zahl in 7 Jahren verdoppeln. Die Vernichtungen durch Sedimentation und Koagulation werden abgeschätzt.

R. E. Lg.

Hedvall, J. A.-Göteborg, und O. Runehagen, **Reaktionsaktivierung von SiO_2 durch Vorbehandlung mit Sauerstoff.** (Naturwiss. 28, 429, 1940.)

Quarz, Tridymit, Cristobalit oder Quarzglas, bei 900°C mit O_2 behandelt, zeigt zwischen 700 und 1000°C größere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber CaO . Auflockernde Fehlbaustellen im Gitter werden als Ursache angenommen. [Bei Edelsteinen sind zuweilen bei Gasbehandlungen bei hohen Temperaturen Farbänderungen usw. beobachtet worden. Ref.]

R. E. Lg.

Emden, R., **Zum Temperaturproblem der Seen.** (Helv. phys. Acta 13, 396, 1940.)

Es werden Berechnungen an einer glasähnlichen Masse gemacht, bei welcher Störungen durch Konvektion ausgeschlossen sind. Die von oben einfallende Strahlung erzeugt (entgegen der üblichen Vorstellung) nach der Tiefe hin zunehmende Erwärmung. Bei periodischer Bestrahlung kommt es zu Sprungschichten. Aber die Verhältnisse sind noch nicht ganz geklärt.

[Uri Lloyd, Kolloid-Beih. 8, 206, 1916, verminderte in Flüssigkeiten die Konvektionsströmungen stark dadurch, daß er darin ein Konzentrationsgefälle von unten nach oben herstellte. Die beim Erwärmen sich ausbildende Schichtung hat starke Gewächshauswirkung und bringt dadurch auffallende Konzentrations- und Temperaturverhältnisse. Ref.]

R. E. Lg.

Wright, H. L., **Kerne aus Meersalz.** (Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 66, 3 und 11, 1940.)

Findeisen hatte bestritten, daß beim Versprühen des Meerwassers kleinere Tröpfchen als $r \cdot 10^{-3}$ entstehen könnten. Größere sinken aber zu rasch ab, um einen weiten Transport über Land zu ermöglichen. J. S. Owens (ebenda S. 2) hatte erklärt, Findeisens Laboratoriumsversuche seien nicht beweisend. Wright stellt die umfangreiche Literatur über den Salzgehalt der Regentropfen usw. zusammen. Er erklärt, daß selbst, wenn Findeisen's Angabe über die Tröpfchengröße stimme, die Hypothese von Melander (1897) wieder aufblühen müsse: Das Wasser der Tröpfchen verdunstet zum großen Teil und die sehr erleichterten Kerne könnten weit fliegen. [Andere wiesen auf den geringen Kerngehalt über dem freien Ozean hin. — Könnte das dadurch bedingt sein, daß dort geringere Verdunstung die Kerne weniger erleichtert? Ref.]

R. E. Lg.

Pallmann, H.-Zürich, A. Hasler und M. Handi-Bukarest, **Zur kolloidchemischen Kenntnis der Humusstoffe.** (Ann. Fac. d'Agron. Bucarest 1, 1, 1940.)

Mit A. Schmuziger (1935) heißt es: „Gesamthumus“ ist die Gesamtheit der in und auf dem Erdprofil vorhandenen lebenden Mikroorganismen und leblosen organischen Überreste pflanzlichen und tierischen Ursprungs. Daraus entwickelt sich durch weitere „Humifizierung“ der „Dauerhumus oder echte Humus“. Über das Wesen der Humifizierung wird nicht gesprochen. Jedoch werden Einzelbestandteile dieses sehr reichhaltigen Gemisches genannt: Fette

Wachse, Gerbstoffe, Lignine, die als solche schon in den Lebewesen vorhanden gewesen waren, weitere Abbaustoffe von diesen, aber auch mikrobielle Syntheseprodukte wie Hemizellulosen und Proteine. Das Mizellargefüge des echten Humus wird als „innen-zugänglich“ bezeichnet, also mit permutoiden Reaktionen gerechnet. Im Anschluß an H. Zadmard (Kolloid-Beih. 49, 315, 1939) wird der Ionenaustausch an K- und Ca-Humuskörpern untersucht. Dabei werden Beziehungen der Umtauschwerte zu den Ionen-durchmessern festgestellt.

R. E. Lg.

Scaëtta, H., **Die Bedeutung des Regenwaldes der Elfenbeinküste beim Auffangen atmosphärischer Staubwolken und die Neubildung von Tonkolloiden des Bodens.** (C. R. Acad. Sci. 212, 273, 1941.)

Die für den Pflanzenwuchs notwendigen Mineralstoffe des Bodens wären dort längst erschöpft, wenn die Wälder nicht die aus der Sahara oder dem Süden kommenden Staubwolken auffingen. Diese bringen Glimmer, Kaolin, Feldspat, Magnetit, Ilmenit, Olivin, Zirkon, Rutil. Vor allem enthalten sie allerdings Quarz.

[Die Feststellung von D. Feher, Proc. Soil Sci. America 4, 234, 1939, daß die heißen Trockenböden der Sahara auch reichlich nitrifizierende und N-fixierende Bakterien enthalten, legt die Vermutung nahe, daß auch solche mit dem Staub jenen Wäldern zugetrieben werden. — Der Wüstenstaub enthält also viele basische Bestandteile, welche einer Silikose entgegen wirken können. Das kann verständlich machen, daß in den zahlreichen Schilderungen der Wüstenstaubstürme nichts von Silikose erwähnt wird. Ref.]

R. E. Lg.

Krastanow, L.-Sofia, **Über die Bildung von unterkühlten Wassertropfen und der Eiskristalle in der freien Atmosphäre.** (Meteorolog. Z. 1940, 357.) **Beitrag zur Theorie der Tropfen- und Kristallbildung in der Atmosphäre.** (Meteorolog. Z. 1941, 37.)

Beim allmählichen Absinken der Temperatur unterhalb 0°C bilden sich auf den Kondensationskernen zuerst Kondensationsprodukte aus unterkühlten Wassertropfen. „Die Bildung von Eiskristallen als erstes Produkt bei der Kondensation des Wasserdampfes auf festen Teilchen erfolgt in der Atmosphäre bei bedeutend niedrigeren Temperaturen. Bei höheren Temperaturen (unterhalb 0°C) als diesen entstehen viel leichter Kristalle aus unterkühlten Tröpfchen, die feste Teilchen enthalten, als Kristalle aus der Dampfphase auf festen Teilchen. In diesem Falle ist die Rolle der sogenannten Sublimationskerne nicht nur darauf beschränkt, daß sie die Grenzflächen, auf denen sich die Eiskristalle direkt aus der Dampfphase bilden, darstellen. Infolge ihrer Benetzbarkeit sind sie auch Keime für unterkühlte Wassertropfen. Als solche bewirken sie die Bildung der Eisphase aus der unterkühlten Flüssigkeit viel leichter.“ — Damit wird also die meist übliche Unterscheidung zwischen zwei Kernarten (für Kondensation und Sublimation) teilweise verwischt.

Für die Bildung der Kristalle aus unterkühlter Flüssigkeit erfordern Kerne mit $r = 3 \cdot 10^{-6}\text{ cm}$ ungefähr -9°C , mit $r = 10^{-6}\text{ cm}$ ungefähr -13°C , mit $r = 10^{-7}\text{ cm}$ ungefähr -22°C .

R. E. Lg.

Kurzke, H., und J. Rottgardt-Berlin, Forsch.-Inst. f. Physik, **Über die Entfärbung verfärbter Alkalihalogenidkristalle.** (Naturwiss. 29, 46, 1941.)

Die Entfärbungszeit der durch Elektronen-

einwanderung verfärbten Einkristalle von NaCl und KBr hängt von ihrer Korngröße ab. Bei Millimeter großen Kristallen kann sie Jahre brauchen. Darf man den Entfärbungsvorgang mit einer Diffusion vergleichen, so errechnet sich eine Diffusionskonstante von 10^{-5} qcm in der Stunde. R. E. Lg.

Bader, E.-Stuttgart, **Über eine neue physikalisch-chemische Methode zur Untersuchung der Bindung des Wassers in festen Stoffen und ihre Anwendung auf mineralogische Probleme.** (Z. Mineral. Abt. A 1940, 96.)

Zu dem „hygroskopischen Wasser“, das auch vom Verteilungsgrad des Stoffes abhängig ist, dem „Konstitutionswasser“ (OH-Gruppen), dem „Kristall-“ und dem „Zeolithwasser“ kommt neuerdings noch das „Quellungswasser“. Die beiden letzten werden kontinuierlich abgegeben. Sie unterscheiden sich röntgenologisch dadurch, daß bei den echten Zeolithen die Gitterkonstanten nach der Wasserabgabe erhalten bleiben. Dagegen ist bei den Quellungswasser enthaltenden Mineralien (Montmorillonit) eine Quellung oder Ausweitung des Gitters senkrecht zu den Schichtebenen festzustellen. Die Unterscheidung wird jedoch schwieriger, seitdem bei den Zeolithen auch Ausnahmen festgestellt worden sind.

Zum kontinuierlich abbauenden Wasser rechnet man mehr oder weniger bewegliches, kapillares und zeolithisches Wasser sowie das sogenannte „Hydrationswasser“, das an Grenzflächen und im Innern der Stoffe molekular gebunden auftritt. Diskontinuierlich ist vor allem das ortgebundene „Kristallwasser“ sowie das chemisch gebundene „Konstitutionswasser“. Jedoch schließt nach R. Fricke (Kolloid-Z. 49, 238, 1929) selbst ein kontinuierlicher Verlauf der Abbaukurve eine diskontinuierliche Wasserbindung nicht aus. Ebenso wenig läßt sich mit den Extraktionsverfahren von Willstätter, R. Schwarz (Azeton) und Biltz (flüssiges NH_3) immer eine einwandfreie Trennung von chemisch gebundenem Wasser und rein adsorptiv oder kapillar festgehaltenem durchführen.

Wichtige Unterscheidungsmöglichkeiten hat das Verfahren von O. Glemser (Z. Elektrochem. 44, 341, 1938; 45, 820, 1939) gebracht, bei der die Änderung der Dielektrizitätskonstante von Wasser (= 80 bis 20°) und Eis (= etwa 5) ausgenutzt wird. Ortsgeladenes Wasser verhält sich dabei indifferent, d. h. es ergibt bei der Messung eine der Kondensatorkurve parallel verlaufende Kurve.

Hiermit ergeben die Zeolithe, d. h. die wasserhaltigen Aluminiumsilikate, nicht immer „zeolithisches“, d. h. beweglich gebundenes Wasser. Über-raschungen brachten auch manche wasserhaltigen Karbonate und Sulfate. Bei einigen besonders wasserreichen Mineralien ist die Art der Bindung noch nicht ganz aufgeklärt. R. E. Lg.

Eppler, W. F.-Idar, **Über die relative Korrosionshärte des Achat und einiger anderer Mineralien.** (Z. Mineral. Abt. A. 1941, 1.)

Beim Übergang des SiO_2 -Gels über Opal und Chalzedon in Quarz hinterbleiben zwischen den fasrigen Quarzkriställchen (die senkrecht zu der makroskopisch erkennbaren Streifung angeordnet sind) Opalreste, die zwischen 10 und 30 Proz. betragen können. Die mit einem Sandstrahlgebläse ermittelte Korrosionshärte: Parallel zur c-Achse wird der Achat fast doppelt so stark angegriffen wie senkrecht zu ihr. — Die Vermutung, daß eine Überführung des Opals

durch künstliche Alterung die Angreifbarkeit vermindern würde, bestätigte sich nicht. Im Gegenteil trat über 200° C eine Erhöhung der Angreifbarkeit ein. Bei 250° C war der Unterschied in der Widerstandsfähigkeit je nach der Faserrichtung verschwunden.

Im Nephrit und Jandeit sind die Fasern nicht orientiert. R. E. Lg.

Eppler, W. F.-Idar, **Über die relative mechanische Korrosionshärte des synthetischen Korunds und einiger anderer Mineralien.** (Z. Mineral. Abt. A. 1941, 73.)

Der Sandstrahlbehandlung wurde zum Vergleich auch (Radier-)Gummi ausgesetzt. Seine auffallend geringe Abnutzung zeigt, „daß mit der relativen mechanischen Korrosionshärte die Elastizität eines Körpers mit erfaßt wird. Bei den Metallen spielt auch die Dehnbarkeit oder plastische Verformung eine wichtige Rolle. Daher sind Schlußfolgerungen aus der relativen mechanischen Korrosionshärte für die Beurteilung der technischen Eigenschaften untersuchter Stoffe so lange nicht möglich, als die Elastizität und ihr Einfluß auf die mechanische Beanspruchung der betreffenden Stoffe beim Blasvorgang oder bei anderen Härtebestimmungen unbekannt sind“.

[Erhöht vielleicht der Opal die Elastizität des ungetemperten Achat? Ref.] R. E. Lg.

Jander, W., und H. Riehl-Frankfurt a. M., **Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Willemits aus Zinkoxyd und Kieselsäure im festen Zustande auftreten.** (Z. anorg. allg. Chem. 246, 81, 1941.)

Es war erwartet worden, daß bei Verwendung von amorphem SiO_2 (aus SiO_2 -Gel) mehr amorphe Zwischenprodukte auftreten würden als bei Verwendung von Quarzpulver. Jedoch wurden grundlegende Unterschiede zwischen diesen beiden Gemischen nicht gefunden. Das für die katalytischen Eigenschaften besonders günstige Temperaturgebiet liegt bei 870° C. Es ist dieses der Umwandlungspunkt von α -Quarz in β -Tridymit, was in Beziehung zu Hedvall beachtbar ist. Da 870° auch für amorphe SiO_2 gültig ist, wird vermutet, daß kleinste Bezirke darin schon Quarzstruktur besaßen. [Auch die SiO_2 -Teilchen werden bei solchen Temperaturen „miteinander reagieren“.] R. E. Lg.

Souci, S. W., und F. Geis-München, **Beiträge zur Kenntnis der Wirkung von Hydroxylionen auf das chemische Verhalten der Huminsäuren.** (Brennstoff-Chem. 22, 25, 1941.)

Es steigt dadurch die Löslichkeit in Mineralsäuren, Alkohol und Azetylbromid. Das zur Analyse bestimmte Material darf also nur einer sehr schonenden alkalischen Vorbehandlung unterzogen sein, weil sich sonst die in einem früheren (Kolloid-Z. 82, 87, 1938) Schema gegebenen Verhältnisse verschieben würden. R. E. Lg.

Hauser, E. A., und H. H. Reynolds-Cambridge, Mass., **Umwandlung von Gläsern in Montmorillonit.** (Amer. Mineralogist 24, 590, 1939.)

Besonders bei Gegenwart von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gingen Obsidian und ein entsprechend zusammengesetztes künstliches Glas, die auf eine Korngröße von etwa 10μ gebracht worden waren, bei 300° C und 87 at Druck in nichtquellenden Montmorillonit über. Chemische Umsetzung und Entglasung werden gemeinsam wirken. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Frimberger, F.-Münster i. W., **Die Druckabhängigkeit der Viskositätswerte des Blutes und ihre Ursachen.** (Folia Haematol. 60, 237, 1938.)

Die Vermutung, daß die Abhängigkeit der Viskosität (auch des plasmafreien) Blutes von der Fließgeschwindigkeit zu einem großen Teil bedingt sei durch eine Strukturänderung der roten Blutkörperchen durch die scheerende Beanspruchung wurde dadurch bewiesen, daß die Blutkörperchen während des Fließens plötzlich fixiert wurden und so ihre „Strömungsformen“ bewahrten. Das gelang durch Einspritzung einer 100° C heißen Mischung von 4 Teilen physiologischer Zitratlösung und 1 Teil 40proz. Formalin in mit verschiedener Geschwindigkeit strömende Suspensionen von gewaschenen Blutkörperchen.

Solche Art von Strukturviskosität ist auch bei Plasma und Serum anzunehmen, die bei gewöhnlicher Temperatur weder Thixotropie noch die der stärker ausgeprägten Gelierung zeigen. Einen durch gegenseitige Verbindung der Mizellen zustandekommenden elastischen Deformationswiderstand braucht man hierbei wohl nicht anzunehmen. Anders liegen die Verhältnisse bei höher konzentrierten Solen von Gelatine und Agar. Hier ist mit gegenseitiger Verbindung der Mizellen zu rechnen. Bei ungünstigen Versuchsbedingungen kann sich dieser Faktor noch der Formbarkeit und Elastizität der kolloiden Teilchen hinzuaddieren. R. E. Lg.

Block, R., **Die Zusammensetzung der Keratine.** (J. biol. Chemistry 128, 187, 1939.)

Die Eukeratine unterscheiden sich dadurch von den Pseudokeratinen, daß bei Haaren, Borsten usw. verschiedenster Herkunft immer das Verhältnis Histidin : Lysin : Arginin = 1:4:12 ist. Die nicht-basischen Aminosäuren kommen jedoch je nach der Herkunft in verschiedenen Mengen in den Eukeratinen vor. Der Zystingehalt ist am größten im Haar des Menschen und der Menschenaffen. R. E. Lg.

Rentz, E.-München, Pharmakol. Inst., **Methylenblau und Cholinesterase.** (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 196, 148, 1940.)

Die bekannte, ungewöhnlich große Wirkung des Physostygmis auf die Wirksamkeit der Cholinesterase wird auch vom Methylenblau ausgeübt. Das ist überraschend wegen der Verschiedenheit der Wirkung beider Mittel auf die Endigungen des parasympathischen Nervensystems und auf das Herz. Letztere ist beim Methylenblau von der Wirkung auf die Esterase zu trennen. Bei tiefblau gefärbtem Herzen kann die Esterasewirkung unbeeinflusst sein, sie kann aber andererseits auch aufgehoben sein, wenn das Herz kaum angefärbt ist. Auch kolloidchemische Deutungsversuche werden herangezogen für die Wirkung auf das Herz: „Es handelt sich hier um eine reversible Oberflächenwirkung und zwar (nach A. Sachs und H. Gremels) um eine Herabsetzung der Permeabilität, wobei das Methylenblau einen Schutzwall bildet und das Eindringen hinzugefügter parasympathischer Reizmittel oder des durch Hemmung der Esterase vermehrten Azetylcholins verhindert.“

[Die hemmende Wirkung des Methylenblaus und einiger anderer basischer Farbstoffe auf die Azetylcholinesterase ist gleichzeitig beschrieben worden von E. L. Massart, Natuurwetensch. Tijdschr. 22, 243, 1940. Ref.] R. E. Lg.

Keilin, D., und T. Mann, **Kohlensäureanhydrase.** (Biochem. J. 34, 1163, 1940.)

In reiner Form enthält das aus Erythrozyten gewonnene Ferment 0,33 Proz. Zn, dagegen kein Fe, Cu, Mg, Mn. [Die physiologische Bedeutung des Zn ist nicht so neu, wie sie hier dargestellt wird. Schon G. Bertrand hat darauf aufmerksam gemacht. Zn-Mangel bringt nach H. G. Day, Proc. Soc. exper. Biol. Med. 45, 282, 1940, eine Verminderung der Serumphosphatase und damit Minderansatz von Knochenasche. — Eine Untersuchung über die Bedeutung des Zn in den technischen Katalysatoren wäre angebracht.] R. E. Lg.

Bawden, F. C., und N. W. Pirie, **Inaktivierung einiger Pflanzenviren durch Harnstoff.** (Biochem. J. 34, 1258, 1940.)

Der von Stanley beschriebenen Zerlegung von großen Virusmolekülen in kleinere Teile durch Harnstoff folgt hier der Nachweis einer Aufhebung der Ansteckungsfähigkeit dadurch. Bei den verschiedenen Viren ist die dazu notwendige Harnstoffkonzentration verschieden groß. Bei einigen Viren wird dabei die Nukleinsäure vom Protein abgespalten. [Nach G. Schramm, Ber. Dtsch. chem. Ges. 74, 532, 1941, bleibt bei einer enzymatischen Abspaltung der Nukleinsäure die Struktur des Proteinanteils erhalten.] R. E. Lg.

Greenstein, J. P.-Bethesda, USA., **Sulphydrylgruppen in Serumalbumin.** (J. biol. Chemistry 136, 795, 1940.)

Nur nach Denaturierung durch Guanidin, nicht nach der durch Hitze oder Harnstoff, treten freie Sulphydrylgruppen auf. R. E. Lg.

Lueken, B.-Berlin, Physiolog. Inst., **Über die Wirkung der Kohlensäure auf das Froschrückenmark.** (Z. Biol. 100, 373, 1940.)

Das einleitend angeführte Schrifttum ist voll von Angaben über Erregung durch kleine Mengen, Lähmung durch großen Mengen CO₂ auf Paramäziden, Flimmerzellen, Schleimhäute, Muskulatur und Nervenzellen.

H. Winterstein (1900) erklärte die Erregung des Atemzentrums als Säurewirkung, die Narkose dagegen als eine spezifische CO₂-Wirkung. Letzteres wird hier bei der Narkose des isolierten Froschrückenmarks zu beweisen versucht. Neutralisation der Außenlösung kann keinen Beweis hierfür erbringen. Denn nach M. H. Jacobs (1920) dringt CO₂ nur in undissoziierter Form in Tier- und Pflanzenzellen ein, dissoziiert aber im Innern und schafft hier Säure. [Zwischen CO₂ und H₂CO₃ wird in der ganzen Abhandlung nicht unterschieden.] Vergleichsversuch mit anderen Säuren zwang zu einer Einteilung derselben in zwei Gruppen: Bei HCl und H₂SO₄ bestätigte sich die alte Erfahrung, daß sie selbst bei p_H 3 nicht in lebende Zellen eindringen. Das gilt auch für Essig-, Ameisen-, Butter- und Milchsäure. Dagegen dringen Kapron-, Valerian- und Salizylsäure ein. Diese erzeugen in höherer Konzentration Krämpfe. Lueken ließ CO₂ gleichzeitig mit Kapronsäure eindringen, wobei er die Dissoziation der CO₂ im Zellinnern zurückzudrängen versuchte. Die narkotische Wirkung der CO₂ erwies sich als ungeschwächt. Zu der zuerst naheliegenden Schlußfolgerung bemerkt er aber, „daß die physikalisch chemischen Bedingungen im Gewebe bzw. innerhalb der Zellen kaum übersehbar sind. Es kann daher durchaus fraglich sein, ob eine Betrachtung der Wirkung von Kapron-

säure auf die Dissoziation der CO_2 am Wirkungsort oder innerhalb der Zelle unter Zugrundelegung der Wechselwirkung dieser Substanzen in einfachen Lösungen berechtigt ist".

R. E. Lg.

Gerstner, H.-Leipzig, **Der Einfluß einiger Narkotika auf den Blind- und Wirkwiderstand der Froshhaut und auf ihre Permeabilität für Elektrolyte.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Mensch, Tier **244**, 68, 1940.)

M. Gildemeister (1919) stellte fest, daß die Kapazität des lebenden Gewebes nicht vorwiegend elektrostatisch, sondern durch einen Ionenvorgang an semipermeablen Zellgrenzflächen (Polarisationskapazität) bedingt sei. Eine kleinere Konzentration von Chloroform senkt diese Kapazität reversibel, eine größere steigert sie irreversibel. Nachdem dieses von anderen Forschern auch für andere Narkotika bestätigt worden war, fand H. Schmerl, daß beim Äthylalkohol der reversiblen Kapazitätssenkung noch eine kurze Phase mit reversibler Steigerung vorangeht.

Gerstner prüfte den Einfluß steigender Alkoholkonzentrationen (Methyl- bis Amylalkohol) auf die Elektrolytpermeabilität der Froshhaut:

1. mit dem Gildemeister'schen Wechselstromverfahren,
2. durch Leitfähigkeitsmessungen,
3. durch Bestimmung der Durchlässigkeit für das Rhodanion.

Das Ergebnis war mit den 3 Verfahren das gleiche. Kleine Konzentrationen führen zu einer reversiblen Steigerung, mittlere zu einer reversiblen Verminderung, hohe zu einer irreversiblen Erhöhung der Durchlässigkeit.

R. E. Lg.

Schaefer und Goepfert-Nauheim, **Die Möglichkeiten einer intravenösen Sauerstofftherapie.** (Z. Kreislaufforschg **33**, 388, 1941.)

Die Gefahr der Gasembolien in der Lunge verbietet die Verwendung von gasförmigem O_2 und von H_2O_2 . Letzteres bleibt auch dann gefährlich, wenn man die Gasentwicklung durch Hemmung der Katalasewirkung herabzusetzen versucht.

R. E. Lg.

Furchgott, R. F., und E. Ponder-Cold Spring Harbor, **Elektrophoretische Untersuchungen an menschlichen roten Blutkörperchen.** (J. gen. Physiol. **24**, 447, 1941.)

Liegt der isoelektrische Punkt des unhämolytierten Erythrozyten bei pH 1,7, so verändert er sich für die Stromata auf 4,7. Der des Lipoidextrakts aus den Blutzellen ist 2,6.

Die pH -Beweglichkeiten der Erythrozyten legen den Gedanken nahe, daß deren Oberfläche zum großen Teil aus Lipiden besteht, aus denen stark saure Gruppen, vielleicht die Phosphorsäuregruppe von Cephalinmolekülen herausragen.

R. E. Lg.

Schramm, G.-Berlin-Dahlem, **Über die enzymatische Abspaltung der Nukleinsäure aus dem Tabakmosaikvirus.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 532, 1941.)

Es gelingt dieses mit einer Nukleidase aus der Dünndarmschleimhaut des Kalbes, wenn man die sonst übliche Aktivierung durch Mg -Salz fortläßt. Das von der Nukleinsäure (5 Proz.) befreite Protein hat die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Felde wie das ursprüngliche Virus. Vielleicht werden an Stelle der abgespaltenen Nukleinsäure Phosphationen adsorbiert und so der Verlust an negativen Ladungen wieder wettgemacht. Dieses

Protein kristallisiert genau so wie das ursprüngliche, jedoch ist seine biologische Wirksamkeit verschwunden. Das stützt die Ansicht von T. Caspersen und H. Friedrich-Frecksa, daß die Nukleinsäure für die Vermehrungsfähigkeit eines Proteins notwendig ist.

R. E. Lg.

Oisi, B.-Sendai, **Studien über den Eiweißaustausch zwischen Erythrozyten und Plasma.** III, IV. (Tohoku J. exp. Med. **39**, 436 und 462, 1941.)

III. Außer den vielfach bei Nierenkrankheiten beobachteten quantitativen und qualitativen Änderungen der Eiweiße von Plasma und Serum hat man auch auf Änderungen in den Erythrozyten zu achten. Der Eiweißaustausch ist jedoch je nach der Erkrankungsart so verschieden und es wird durch die hier angewandten Infusionen hypertotonischer Glukoselösungen auch zeitlich so verschieden beeinflußt, daß eine kurze Aufzählung der Beobachtungen selbst in der Zusammenfassung des Originals einige Seiten einnimmt.

IV. Da seit langem ein großer Einfluß der Leber auf den Eiweißstoffwechsel bekannt war, konnte man auch einen Einfluß auf das Erythrozyteneiweiß erwarten, wenn die Funktion durch Krankheiten oder Eingriffe geschädigt war. Wie im Plasma nimmt der Gehalt an Globulin auf Kosten des Albumins zu. Die Eiweiße werden also gröber dispers.

R. E. Lg.

Koseki, G.-Sendai, **Über den Einfluß der intravenösen Zufuhr großer Mengen Serumweißes auf das Eiweiß und den kolloidosmotischen Druck des Blutes in normalen sowie pathologischen Zuständen.** I, II. (Tohoku J. exper. Med. **39**, 532 und 560, 1941.)

Es lagen einige Berichte vor über günstige Erfolge bei Zufuhr größerer Mengen menschlichen Blutersums (das besser aufbewahrbar ist wie Blut) bei Schock nach Blutverlusten, ferner bei Lipoidnephrose, Dyspepsie usw. Über Grundsätzliches ist aber kaum gearbeitet worden. Denn die von Berger (1922) und Heinlein (1935) im Tierversuch verwandten intravenösen Gaben waren viel zu gering.

Versuche wurden ausgeführt an normalen Kaninchen und solchen mit Anomalien der Schilddrüsenfunktion oder im Hungerzustand. Wie zu erwarten, wird das Wasser aus dem Blut viel langsamer abgegeben, wie wenn die gleiche Menge Kochsalz- oder Glukoselösung gegeben worden wäre. Das beeinflußt natürlich den anfänglichen relativen Hämoglobingehalt. Da der kolloidosmotische Druck dann mehr steigt als der Eiweißvermehrung entsprechen würde, muß man eine Verschiebung nach der Seite der Eiweiße von kleineren Molekül aggregaten annehmen. — Bei Tieren mit gestörter Leberfunktion ist die intravenöse Zufuhr größerer Serumengen nicht günstig.

R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Hertzrücken, S., und Z. Golubenko, **Über die Abhängigkeit der Diffusion von der Korngröße.** (J. techn. Physik USSR. **8**, 1219, 1938.)

Versuche mit Preßkörpern aus 4μ großem Ni-Korn mit 15 bis 85μ großem Cu-Korn. Mit der Größe des Cu nimmt die Diffusion ab. Schon aus den Vorarbeiten von G. Tamman ging hervor, daß die Diffusion in den Korngrenzschichten sehr viel größer ist wie die im Korninneren.

R. E. Lg.

Diepschlag, E., **Künstliche Formsande.** (Gießerei 27, 257, 1940.)

Bis herab zu einer gewissen Korngröße sind Gemische von Quarz und Ton vorzuziehen. Unterhalb dieser Korngröße spielt die Oberflächenentwicklung eine größere Rolle wie die stofflichen Eigenschaften. Hier kommt man allein mit feinsten Quarzsanden aus. Da ein Festbrennen am Metall ausbleibt, werden die Mehrkosten durch Wegfall der Putznotwendigkeit aufgehoben.
R. E. Lg.

Becker, Daewes und Steinberg, **Korrosionsschutz durch Inkromieren.** (Z. Ver. Dtsch. Ing. 85, 127, 1941.)

Es kann außerordentlich viel Cr gespart werden, wenn sich sein Gehalt auf die Oberfläche des Stahls beschränkt. Das kann erreicht werden durch Eindiffundierenlassen von Chromchlorid. Dabei werden seine Cr-Atome gegen Fe-Atome ausgetauscht. Allerdings gelingt das nur bei bestimmten (1K-)Stählen, da der C durch Chromkarbidbildung die Diffusion hemmt.
R. E. Lg.

Dehlinger, H.-Stuttgart, **Zur Begründung einer Rekristallisationstheorie.** (Z. Metallk. 33, 16, 1941.)

In einem kristallinen Werkstoff hinterläßt eine Kaltverformung tiefgehende innere Gefügeänderungen. Als Rekristallisation bezeichnet man den kinetischen Vorgang, durch den diese Veränderungen ganz oder fast beseitigt werden.

Bei der Kaltverformung vielkristalliner Werkstoffe sind zu unterscheiden zwei Arten von Gitterverzerrungen: Die von G. J. Taylor als „Versetzungen“ bezeichneten, welche durch den Sprung einzelner Atome beseitigt werden können, und die Verbiegungen ganzer Gitterteile, zu deren Beseitigung ein Vorgang höherer Reaktionsordnung notwendig ist. Der Beseitigung der Versetzungen liegt die Erholung zugrunde, die der Verbiegungen bildet das Stadium der Keimbildung bei der Rekristallisation.

Nur bei Verbiegungen werden Gitterteile gegeneinander verdreht. Nur hier ist Grund zur Neubildung von Gittern neuer Orientierung, also von Körnern. Da bei den Gleitversetzungen keine Verbiegung vorliegt, ist hier keine Kornneubildung zu erwarten.

Als Keime, an welche sich die Orientierung der neugebildeten Körner anschließt, wirken die Stellen im Gitter, wo die am stärksten und am wenigsten verzerrten Stellen zusammenstoßen.

Aluminiumkristalle zeigen im rekristallisierten Zustand wesentlich kleinere Mosaikblöcke als im gegossenem Zustand.
R. E. Lg.

c) **Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.**

Sawai, J., und A. Wada, **Über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Glases durch Entglasung.** (J. Soc. chem. Ind. Japan 41, 355, 1938.)

Ein bei 580° C entglastes $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ -Glas zeigte verminderte Leitfähigkeit. Als Ursache wird Platzwechsel im Sinne von Preston angenommen.
R. E. Lg.

Moore, H., **Gläser, organische und anorganische.** (J. Soc. Glass Techn. 58, 347, 1939.)

Wenn trotz der Anwesenheit von Netzwerken in beiden doch so große Unterschiede bestehen, so liegt das daran, daß die Packungsdichte bei den Silikatgläsern eine höhere ist. Die weitmaschigeren organischen Gläser haben geringeres spezifisches Ge-

wicht, geringere Härte, Festigkeit und nur etwa $\frac{1}{10}$ des Elastizitätsmoduls der Silikatgläser. R. E. Lg.

Ghering, L. G., und J. C. Turnbull, **Verkratzen von Glas durch Metalle.** (Bull. Amer. ceram. Soc. 19, 290, 1940.)

Die Verletzbarkeit der Glasoberfläche ist auch durch Metalle möglich, die wesentlich weicher als das Glas sind. Oft werden die Verletzungen erst nach Anätzen mit HF sichtbar. Verunreinigungen auf der Oberfläche, selbst eine dünne Feuchtigkeitsschicht, können hiergegen schützend wirken, weil sie als Gleitmittel wirken.
R. E. Lg.

d) Photographie.

Trivelli, A. P. H., und W. F. Smith-Rochester N.Y., **Die Wirkung der Korngröße auf die Schlußbehandlung der photographischen Emulsionen.** (Photogr. J. 79, 609, 1939.)

Bei anfänglichem feinem Korn steigt die Empfindlichkeit beim Nachreifen rascher als bei größerem Korn. Mit der Gradation verhält es sich dagegen umgekehrt.

Das erste wird dadurch zu deuten versucht, daß bei der großen Oberfläche des AgBr die Reifungskörner der Gelatine nicht mehr ausreichen, um die Empfindlichkeit weiter zu steigern. [Es ist aber auch damit zu rechnen, daß sie mehr ins Innere des Kornes eingebaut werden, wo sie bei der normalen Entwicklung unwirksam sind. Ref.] R. E. Lg.

Sheppard, S. E., W. Vanselow und G. P. Happ-Rochester N.Y., **Photovoltzellen mit Silber-Bromsilberelektroden. III.** (J. phys. Chem. 44, 411, 1940.)

Becquerell-Zellen mit Ag-Elektroden, die mit AgBr bedeckt sind. KBr-Lösung als Elektrolyt. Die belichtete Platte ist optisch sensibilisiert. Licht, daß nur vom Farbstoff, nicht vom AgBr absorbiert wird, erregt den primären negativen (Elektronen-)Effekt. Der sekundäre positive Effekt wird auch dann vermindert, wenn das Licht vom AgBr absorbiert wird, weil der Farbstoff zugleich als Br-Akzeptor wirkt.
R. E. Lg.

Sheppard, S. E., R. H. Lambert und R. D. Walker-Rochester N.Y., **Optische Sensibilisierung der Silberhalogenide durch Farbstoffe.** (Nature [London] 145, 969, 1940.)

Auch bei gleich starker Adsorption verschiedener Isomere von Zyaninfarbstoffen an bindemittelfreies AgBr zeigen nur die eine Übertragung der photochemischen Reaktion (durch das von ihnen absorbierte Licht), deren Kerne koplanar eingestellt sind.
R. E. Lg.

Schwarz, G.-Oude God bei Antwerpen, **Photographisches Silber-Gelatine-Papier als Reagens bei der Tüpfelanalyse.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 12, 369, 1940.)

Es ist ein Mangel photographischer Papierbilder, wenn sie bei der jetzt üblichen Heißtrocknung an Gradation einbüßen. Es wird hier angenommen, daß dabei einzelne Ag-Teilchen zu größeren zusammen-treten. Daneben sei aber auch eine Rekristallisation (crystalline coalescing) anzunehmen. [Damit wäre wohl der wahrscheinlichere Übergang von Mohrsilber in Münzsilber gemeint. Ref.] Vorbehandlung mit sehr geringen Mengen gewisser Stoffe verhindert dieses Blasserwerden. [Wahrscheinlich weil sie als Einlagerungen den Übergang des dendritischen

Mohrsilbers im vollkommeneren Gitter erschweren. Ref.] Zu diesen Stoffen gehören edlere Metalle, Jod, gewisse Schwefel- und Selenverbindungen.

Bei dem hierauf aufgebauten mikroanalytischen Verfahren bringt man kleine Tropfen der betreffenden Stoffe auf ein allgemein entwickeltes photographisches Papier und setzt es dann der feuchten Erhitzung aus. [Die Vielheit der wirksamen Stoffe wird der „Analyse“ einige Schwierigkeit machen. Ref.] R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Fricke, H., und E. Parker - Cold Spring Harbor, **Die dielektrischen Eigenschaften des Systems Gelatine—Wasser. II.** (J. phys. chem. 44, 716, 1940.)

Zugabe von Wasser zu trockener Gelatine läßt die DEK anfangs nur sehr wenig ansteigen. Wahrscheinlich wird hier das Wasser an die Oberfläche der Gelatine gebunden und deshalb nicht frei beweglich. Starke Zunahme der DEK erfolgt erst nach Zugabe von 15 Proz. Wasser.

War eine Gelatine mit 53 Proz. Wasser 90 Stunden auf 95° C erhitzt worden, so nimmt die DEK stark zu. Bei einer Gelatine mit 20 Proz. Wasser bringt diese Behandlung dagegen eine geringe Abnahme der DEK.

[Wasserreichere Gelatine wird durch solches Erhitzen zu Gelatose abgebaut. Erhitzung von luft-trockener Gelatine schafft dagegen Unlöslichkeit in heißem Wasser. Dieses grundsätzlich verschiedene Verhalten bei verschiedenem Wassergehalt wird die verschiedene Veränderung der DEK erklären. Es war zu erwarten, daß dazwischen ein Wassergehalt liegt, bei dem sich die DEK und die sonstigen Eigenschaften der Gelatine kaum oder nicht verändern. Das könnte bedeutsam sein für die Herstellung steriler Gelatine. Ref.] R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Cadwallader, C. J., **Umkehr der Denaturierung des Seidenfibroins.** (Nature [London] 146, 301, 1940.)

Erst beim Verlassen der Drüse verliert das Fibroin seine Wasserlöslichkeit, anscheinend durch Denaturierung. Durch leicht angesäuertes Kupfer-äthylendiamin wird der gesponnene Faden wasserlöslich. R. E. Lg.

Henk, H.-J., **Die Einwirkung von Mineralsalzen auf Zellulosefasern.** (Wollengew. 29, 622, 1940.)

Bei hydrolytisch Säure abspaltenden Salzen entspricht die Wirkung meist derjenigen dieser Säure. Aus basischen Salzen werden Metalloxydhydrate von der Zellulose adsorbiert, um so mehr, je kleiner der Polymerisationsgrad ist, also bei Oxy- und Hydratzellulosen mehr als bei Baumwolle. Konzentrierte Lösungen von CaCl_2 , MgCl_2 oder ZnCl_2 setzen nach dem Trocknen die Festigkeit der Baumwolle fast auf die Hälfte herab.

Wie Eiweiße und Stärke kann auch Zellulose durch konzentrierte Neutralsalzlösungen in Lösung gebracht werden. Die adsorbierten Ionen wirken nicht nur auf die Wasserbindung, sondern sie geben auch den Mizellteilen gleiche Ladung und vermindern dadurch ihren Zusammenhang. In BaCl_2 und NaCl tritt erst bei 180° C eine Dispergierung ein. Die dabei auftretenden braunen Humusstoffe machen dieses

Verfahren unbrauchbar. Von den Rhodaniden ist das Ca -Salz am geeignetsten. Bei 130° C kann man eine 5proz. Zelluloselösung erhalten. Hieraus erhaltene Fasern verhalten sich röntgenographisch wie merzerisierte Baumwolle, bestehen also aus Hydratzellulose. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Pohle, W.D., **Oberflächenspannung von Harz-Seifelslösungen.** (Oil a. Soap. 17, 150, 1940.)

Die Oberflächenspannung gewöhnlicher Seifenlösungen wird durch Zugabe von Harzseifen kaum verändert. R. E. Lg.

Schröder, G., **Öltrocknung und Trocknungstoffe.** (Farben-Chem. 11, 127, 1940.)

Da es sich ergeben hat, daß die katalytische Ölfilm-trocknung mit dem Metallgehalt der Trocknungstoffe steigt, wird hier eine hohe Metallkonzentration durch Verwendung von Metallen in kolloider Lösung benutzt. Für das Nachsikkativieren haben sich besonders die Metallverbindungen der Naphthensäure bewährt. R. E. Lg.

Rosendahl, F.-Schwarzheide, **Die Herstellung von Schmierölen.** (Chem. Apparatur 28, 35, 1941.)

Ausführliche Übersicht über die (zum großen Teil in USA. ausgearbeiteten) Gewinnungsverfahren. Nach der Destillation, die bei wärmeempfindlichen Ölsorten im Vakuum vor sich geht, wird das grobkristalline Paraffin („wax“) entfernt und alsdann das sogenannte amorphe Paraffin durch Lösungsmittel ausgewaschen. Die Reinigung von Aromaten und Naphthenen geschieht durch auswählende Lösungsmittel (z. B. $\text{SO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ zur gleichzeitigen Entparaffinierung; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; Crotonaldehyd oder Akrylaldehyd; Propan und Trikesol). Für besondere Zwecke erfolgt eine Nachreinigung mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließend eine Behandlung mit Bleicherde. Pr.

Anonym, **Fortschritte auf dem Wachsegebiet I.** (Fette und Seifen 48, 138, 1941.)

Infolge der zunehmenden Bedeutung, die die natürlichen und künstlichen Wachse im Laufe der letzten Jahre gewonnen haben, ist die Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet ständig gestiegen. Es wird eine Literaturübersicht über die neueren Arbeiten und Patente über Bienenwachs, Wollfett, Pottwalöl, Walrat, Rohrwachs, Baumwollwachs, Flachswachs und Montanwachs gegeben. Ferner wird über Arbeiten auf dem Gebiete der Raffination, Extraktion, Verarbeitung und Emulgierung von Wachsen sowie über deren physikalische, chemische und biochemische Eigenschaften berichtet. Abschließend wird auf einige neuere Arbeiten über synthetische Wachse und Wachsderivate verwiesen. W. G. Be.

Kleinert, H.-Dresden, Technische Hochschule. **Haftfestigkeitsuntersuchungen von Bitumenemulsionen.** (Asphalt, Teer, Straßenbautechn. 41, 5, 19 und 29, 1941.)

Die Bewährung der bituminösen Straßendecken hängt grobenteils von der Wasserbeständigkeit ab. Es ist zu erstreben, daß das aus der Emulsion stammende Bitumen am Gestein möglichst gut haftet. Das bisherige Prüfverfahren gab keinen hinreichenden Aufschluß hierüber. Bei dem neuen Verfahren wird das mit der Emulsion bedeckte Gestein (wobei auf Gleichheit der Korngröße zu achten ist) unter Wasser

auf 100° erhitzt. Die Dampfbläschen nehmen das Bitumen mit an die Oberfläche. Seine Menge wird dann bestimmt.

Einige Emulsionen des Handels zeigen, daß sie auch auf Gesteinen gut haften, die sonst von den Straßenbauern gemieden werden. Das ist besonders wichtig für Gegenden, wo das sonst gesuchte Gestein fehlt.

Von den Emulgatoren scheinen sich Kolophonium, Kienteer und zwei selbsthergestellte besser zu bewähren wie die reinen oder sulfonierten Fettsäuren und Tallöl. Die Wirkung des Seifenanteils ist nicht einheitlich. Bei der einen Emulsion bringt es Verschlechterung, bei der anderen Verbesserung des Haftens.

Bei fast allen Emulsionen ist es notwendig, daß sie einmal gründlich durchgetrocknet gewesen sind. Das entspricht der Erfahrung, daß man bei diesem Straßenbau im Sommer bessere Erfolge erzielt. Im späteren Herbst können Oberflächenbehandlungen fehlschlagen, weil das Emulsionswasser zu lange festgehalten wird.

R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Hodgins, T. S., A. G. Hovey und P. J. Ryan-Detroit, Mich., **Filmbildende Harnstoff-Formaldehyd-Verbindungen. Lackansätze, Eigenschaften und Haltbarkeit.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 334, 1940.)

Die Eigenschaften dieser Harze in Form von Lacküberzügen, in gelöster Form, für sich und in Kombination mit Alkydharzen und Plastifizierungsmitteln werden erörtert. Sie eignen sich für weiße und gefärbte Einbrennlacke, weil sie bei kurzer Erhitzung sehr harte, fleckenfreie und lichtfeste Schutzüberzüge geben. Mischungsformeln für Lösungsmittel werden mitgeteilt. — Für sich allein geben die Harnstoff-Formaldehydharze mit sauren Katalysatoren glasklare, harte Überzüge, die bei niedriger Temperatur behandelt in wenigen Stunden entstehen. Bei >127° läßt sich, besonders in Kombination mit Alkydharzen, die maximale Härte erzielen. Sehr günstig ist die Mischung der beiden im Verhältnis 1:4 und das Aufheizen während 1/2 Stunde auf etwa 152°. Kleine Zusätze von Harnstoff-Formaldehydharzen zu anderen Einbrennlacken verhindern das Runzeligwerden der Oberfläche und geben erhöhten Glanz. Der Alkydgrundlack wird bei solchen Zusätzen in 10 Min. bei 152° fester und härter als bei 1stündigem Erhitzen ohne diesen Zusatz. Auch die hervorragende Wetterfestigkeit der Alkydharze scheint durch diese Zusätze nicht beeinträchtigt zu werden. Die Beständigkeit der Alkydharze gegen Fette und gegen verdünnte Alkalien wird durch Harnstoff-Formaldehydharzzusatz erhöht. Besondere Angaben werden über das Verhalten gegen Alkohole (Butanol) und den Einfluß des p_H gemacht.

Pr.

Rust, J. B.-Montclair, N. J., **Die Kopolymerisation von Malein-Polyestern.** (Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. 32, 64, 1940.)

Nach der Erzeugung der Ester in Abwesenheit von Sauerstoff, kann man in Gegenwart von Sauerstoff absplattenden Katalysatoren in der Wärme Kopolymere mit Vinylderivaten, Styrol oder Methakrylsäure erhalten, die sehr zäh und fest und wasserklar sind. Die Fertigbehandlung ("cure") dauert nur ganz kurze Zeit.

Pr.

Hovey, A. G., und T. S. Hodgins-Detroit, Mich., **Die Reaktionen von Maleinsäureanhydrid mit Abietinsäure und mit Kolophonium.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 272, 1940.)

Die bekannten Untersuchungen, insbesondere von Ruzicka, mit reiner Abietinsäure lassen sich auf die technischen Arbeiten mit Kolophonium nicht unmittelbar in der Nutzenanwendung übertragen. Das Kondensationsprodukt hat ein etwa 10 Proz. kleineres Molekulargewicht und einen um mehr als 100° herabgesetzten Schmelzpunkt, im Fall man Kolophonium an Stelle von Abietinsäure verwendet. Auch die anderen Eigenschaften der fertigen Harze beider Typen weichen erheblich voneinander ab.

Pr.

Graff, P. T., und H. O. Forrest-New York, **Die Ausfällung von Petroleumharzen durch Propan.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 294, 1940.)

Der Rückstand der Rohöldestillation enthält Asphalte, Harze und Schmieröl. Nach Entfernung der Asphalte kann man in einem zweiten Arbeitsgang Harze und Schmieröl trennen. Die Auftrennung erfolgt durch flüssiges Propan bei 37,8° bzw. 60°. Das Schmieröl besteht aus Naphthenen und Paraffinen. Die Harze werden durch Oxydation in Stoffe überführt, die sich auf plastische Massen verarbeiten lassen.

Pr.

Fulton, S. C., und A. H. Gleason-Elizabeth, N. J., **Die Herstellung von Petroleumharzen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 304, 1940.)

Im rohen Erdöl liegen kleine Mengen von Harzen vor. Weitere Mengen lassen sich durch die Weiterverarbeitung im Krackprozeß oder durch unmittelbare Synthese aus den Erdölen gewinnen. Die Teerharze aus dem Krackverfahren werden am besten durch Destillation in Gegenwart von Metallhalogeniden und Aufnahme in Lösungsmitteln gewonnen. Gut verwendbare Harze erzielt man durch Kondensation von Erdöldestillaten mit hohem Gehalt an Aromaten mit Formaldehyd.

Pr.

Grosse, A. V., J. C. Morrell und J. M. May-Chicago, Ill., **Katalytische Dehydrierung von Monoolefinen zu Diolefinen. Ausgangsstoffe für synthetischen Kautschuk und Harze.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 309, 1940.)

Konjugierte Diolefine erhält man durch katalytische Dehydrierung der betreffenden Monoolefine. Der Bau des Kohlenwasserstoffgerüsts bleibt hierbei erhalten. Die Katalysatoren bestehen aus Chrom-, Molybdän- und/oder Vanadiumoxyd auf einer Unterlage von Aluminiumoxyd; vgl. Grosse und Ipatieff, dies. Zeitschrift 32, 268, 1940; Ref. Kolloid-Z. 95, 337, 1941. Es bilden sich 1,3-Butadien aus den n-Butylenen, Isopren aus den Amylenen mit verzweigter Kette, Piperilen aus 2-Amylen. Zyklpentadien erhält man durch Dehydrierung von Zyklopentan. — Bei einmaligem Durchgang durch die Apparatur kommt man zu Ausbeuten von 11—30 Proz., unter optimalen Bedingungen bei 1,3-Butadien bis zu 79 Proz.

Pr.

Scott, N. D., und J. F. Walker-Niagara Falls, N. Y., **Polymere der Dihydronaphthaline.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 312, 1940.)

Durch Einwirkung von Natrium auf Naphthalin, gelöst in Dimethylglykoläther, entsteht Natrium-Naphthalin ($C_{10}H_8Na_2$). Behandelt man 1,2-Dihydronaphthalin mit Natriumnaphthalin, so bildet sich eine polymere Verbindung von großer Wärmebestän-

digkeit, die nur in einigen halogenierten Aromaten (z. B. Chlornaphthalin) in kolloide Lösung übergeht. Dimere 1,2-Dihydronaphthaline lassen sich durch Einwirkung 80proz. Schwefelsäure auf das monomere Produkt gewinnen; ein Teil bleibt flüssig, ein Teil ist kristallin. Wirkt Natriumnaphthalin auf 1,4-Dihydronaphthalin ein, so erzeugt man thermoplastische durchsichtige Harze mit Erweichungspunkten zwischen 90 und 160°, die in vielen Lösungsmitteln löslich sind. Das Ausgangsprodukt 1,4-Dihydronaphthalin erhält man durch Reduktion des Naphthalins mit Natrium und Alkohol oder durch Hydrolyse von Natriumnaphthalin. Läßt man auf 1,4-Dihydronaphthalin Natriumäthylat einwirken, so lagert es sich in die 1,2-Verbindung um. Pr.

Douglas, S. D.-South Charleston, W. Va., **Vinylharze. Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Eigenschaften und Anwendungsart.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 315, 1940.)

Durch Variierung des Arbeitsverfahrens und des Mischungsverhältnisses bei der Kopolymerisation von Vinylchlorid und Vinylazetat ändern sich die Eigenschaften der gebildeten Kunststoffe, so daß sie für die verschiedensten technischen Anwendungen benützt werden können. Einzelheiten im Original. Anwendungsbeispiele verschiedener Sorten: Lacke für Zement, Aluminium, Asbestpappe; Lacküberzüge für Papier; Phonographenplatten; Masse für Spritzguß; Masse für Preßstoff; Werkstoff für synthetische Textilfäden (Vorteil: chemisch fest und frei von Pilzbefall); Überzugsmasse für elektrische Drähte. Pr.

Russell, J. J.-Schenectady, N. Y., **Das Verhalten plastischer Stoffe aus Polyvinylchlorid unter Spannung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 509, 1940.)

Beschreibung der Versuchsanordnung zur Gewinnung der Diagramme Zugspannung/Verformung (Verlängerung) im Bereich von -50° bis $+80^\circ$. Mischungen ohne Füllstoff oder mit nur geringem Gehalt davon zeigen etwa dasselbe Verhältnis wie Weichkautschuk. Für jedes Mischungsverhältnis dieses plastischen Stoffes gibt es bei Temperaturniedrigung einen charakteristischen Punkt, in dem die Masse spröde wird ("brittle point"). Im Diagramm Spannung/Temperatur zeigt die Kurve einer jeden Mischung zwei Abschnitte, einen unteren linearen und einen oberen, der einer Exponentialfunktion folgt. Die sich ergebenden Aktivierungswärmen sind von gleicher Größenordnung wie diejenigen von einer Anzahl von Metallen. Pr.

Bücherbesprechungen.

Röntgenanalyse von Kristallen. Von I. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer und C. H. Mac Gillavry. Deutsche, umgearbeitete Ausgabe. VI, 228 Seiten, 200 Abbildungen. (Berlin 1940, Verlag Julius Springer.) Preis brosch. RM 18.—, geb. RM 19.80.

Die Röntgenfeinstrukturuntersuchung von Kristallen und kristallinen Stoffen ist wegen ihrer fundamentalen Ergebnisse und der vielseitigen praktischen Anwendungsmöglichkeiten in allen Zweigen der exak-

ten Naturwissenschaften und Technik, insbesondere auch der Chemie und physikalischen Chemie, zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel der modernen Forschung geworden. Im gleichen Maße ist auch die Zahl der Interessenten gestiegen, welche sich mit den Methoden der Röntgenanalyse vertraut machen wollen.

Ogleich in Deutschland kein Mangel an guten einführenden sowie Lehrbüchern der Kristallstrukturanalyse besteht, so ist doch das Erscheinen des vorliegenden Buches sehr zu begrüßen, da es sich — wie P. Debye mit Recht in seinem Geleitwort bemerkt — nicht auf die physikalischen und kristallographischen Grundlagen der Röntgeninterferenzen beschränkt, sondern im I. Teil an gut ausgewählten Beispielen und Röntgendiagrammen in pädagogisch-anschaulicher Weise zeigt, „wie es gemacht wird“ und auf beschränktem Raum eine erstaunliche Fülle von einschlägigem Wissen vermittelt. Ebenso anregend ist die Art, wie im II. Teil die Ergebnisse der Feinstrukturuntersuchungen an sorgfältig ausgewählten Beispielen dargestellt werden. In einem Anhang sind die notwendigen mathematischen Formeln und Erläuterungen der Auswertungsverfahren untergebracht.

Die vorliegende deutsche Ausgabe ist gegenüber der holländischen in manchen Punkten umgearbeitet, insbesondere ist sie durch Literaturzusammenstellungen ausgewählter Art am Ende jedes Kapitels ergänzt. Auf kleinere Mängel der Darstellung, insbesondere verschiedene historische Unstimmigkeiten bei der Darstellung der Drehkristallmethode, der Schiebold-Sauter-Diagramme usw., soll nicht näher eingegangen werden, da sie für den Zweck des Buches nicht maßgebend sind, dem man auch in Deutschland eine weitere Verbreitung wünschen möchte.

E. Schiebold (Leipzig).

Notizen.

Notiz über zuckerfreie Pektingele.

Nachfolgend berichte ich über eine Beobachtung, die ich bei Arbeiten auf biologischem Gebiete machte, die möglicherweise nicht bekannt ist, und dann für einen Kolloidchemiker Interesse haben könnte. Ich selbst beabsichtige nicht, die Sache weiter zu verfolgen.

Bei Arbeiten über Pektin stellte ich eine große Reihe von Geleeproben her, die ich nachher, um die ziemlich erhebliche Menge Zucker zu verwerten, in einen Obstweinsatz warf. Das Gelee löste sich in dem Most nicht auf, sondern blieb nach Vergärung des Zuckers als graue schwammige Masse zurück, die wenig oder gar keinen Zucker mehr enthielt. Um die Gallerte ganz zuckerfrei zu bekommen, behandelte ich sie noch mit 10 bis 20 proz. Alkohol, der mit Weinsäure etwas angesäuert war. Wahrscheinlich kann man von Anfang an den Zucker auf diese Weise entfernen und auch die Säure dabei fortlassen. In reinem Wasser löste sich die Gallerte schnell auf.

Ich nehme an, daß ich das Pektingerüst des Apfelgelees vor mir hatte, das nach den herrschenden Ansichten zu seiner Bildung unbedingt Zucker nötig hat, aus dem sich aber der Zucker anscheinend entfernen läßt, ohne es zu zerstören.

Naumburg a. d. S.

Walter Heyne.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1,
Linnéstraße 2

Anschrift für Anmeldungen und
Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbr-
ring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2



Anschrift für Zahlung von Mit-
gliedsbeiträgen:

Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl.,
Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juli 1941

Die Kolloid-Gesellschaft hielt am 20./21. Juni 1941 eine Arbeitstagung in Dresden ab, die zugleich die XIII. Versammlung der Gesellschaft war. Das Thema der Tagung lautete:

Struktur kolloider Systeme.

Die 25 Vorträge, einschließlich der Diskussionsbemerkungen, werden als „Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft“ (im Augustheft der Kolloid-Zeitschrift) veröffentlicht. An der Tagung nahmen 350 Personen teil.

Der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft hat beschlossen, das Versammlungsheft allen unseren in der Wehrmacht stehenden Mitgliedern, sowie darüber hinaus — soweit der Vorrat reicht — allgemein jungen eingezogenen Fachkollegen, die sich für Kolloidforschung interessieren, als Gruß der Gesellschaft zu übersenden. Wir bitten deshalb unsere Mitglieder um Angabe ihrer Feldpostanschriften. Wir bitten weiterhin auch um Nennung junger eingezogener Kollegen, die nicht Mitglieder der Gesellschaft zu sein brauchen, an die wir das Versammlungsheft senden sollen.

Die Anschriften und Feldpostnummern werden erbeten an:

Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Mai-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift“ vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und E. Wöhlich:

Ebbecke, Prof. Dr. U., Physiologisches Institut der Universität Bonn a. Rh., Nuß-Allee 11.

Durch Wo. Ostwald und H. Pallmann:

Junker, Assistent Dr., Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Schweiz).

Durch Wo. Ostwald und H. Pfeiffer:

Ziegenspeck, Apotheker Dr. H., Marien-Apotheke, Augsburg, Apothekergäßchen 2.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Jenckel, Prof. Dr. E., Institut für Physikal. Chemie und Hüttenchemie der Technischen Hochschule Aachen.

Kiessig, Dr. H., Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, Thiel-Allee 63.

Steurer, Dr. E., Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, Thiel-Allee 63.

Durch H. Erbring und H. A. Wannow:

Schwarz, Dipl.-Ing. H., Dresden A 24, Eisenstuckstraße 10.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin, emerit. Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität, der eigentliche Begründer der modernen Reaktionskinetik, feierte am 15. Juli seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. A. Butenandt, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biochemie, Berlin-Dahlem, wurde die große goldene Medaille seiner Vaterstadt Wesermünde verliehen.

Dr. phil. habil. R. Skrabal, früher Mitarbeiter im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe ernannt.

Für ihre Verdienste um die Entwicklung der Elektronenmikroskopie erhielten die Silberne Leibniz-Medaille: Dr. Manfred Freiherr von Ar-

denne, Dr. Bodo von Borries, Dr. Hans Boersch, Dr. Ernst Brüche, Dr. Max Knoll, Dr. Hans Mahl, Dr. Ernst Ruska.

Brünn. Dr. H. Mühlingshaus, Brünn, wurde zum a. o. Professor ernannt und ihm der Lehrstuhl für chemische Technologie II übertragen.

Budapest. Prof. Dr. J. Groh erhielt von der Königlich Ungarischen Akademie der Wissenschaften den Kornfeld-Preis für seine Untersuchungen über die Eiweißstoffe des menschlichen Blutserums; vgl. Zusammenfassung Kolloid-Z. 94, 1 (1941).

Freiburg/Br. Prof. Dr. H. Staudinger, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Freiburg, wurde von der Finnischen Akademie der Wissenschaften zum ausländischen Mitglied ernannt.

Gießen. Prof. Dr. Otto Behaghel wird die Geschichte der Chemie an der Universität Gießen in Vorlesungen und Übungen vertreten.

Göttingen. Prof. Dr. A. Eucken, Göttingen, Ordinarius für Physikalische Chemie, wurde von der Akademie von Italien in Rom der Preis „Stanislaus Canizzaro“ verliehen.

Dr. W. Jessen, Göttingen, Assistent an der Universität, erhielt einen Lehrauftrag für organische und anorganische Chemie.

Heidelberg. Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg, wurde von der Preußischen Akademie der Wissenschaften zum korrespondierenden Mitglied in der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse ernannt.

München. Prof. Dr. K. Clusius, Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität München, wurde von der Universität Leipzig der Arrhenius-Preis für seine Arbeiten über die Trennung von Isotopen verliehen.

Prof. Dr. Hans Fischer, München, wurde von der Preußischen Akademie der Wissenschaften zum korrespondierenden Mitglied ihrer Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse gewählt.

Posen. Prof. Dr. Hans Schmalfuß, wissenschaftlicher Rat am Chemischen Staatsinstitut Hamburg, wurde an die Reichsuniversität Posen berufen.

Wien. Dr.-Ing. H. Truttwin, Universität Prag, wurde als Dozent für organisch-chemische Technologie an die Technische Hochschule Wien berufen.

Wuppertal. Prof. Dr. G. Domagk, Leiter der Abteilung für experimentelle Bakteriologie und Pathologie der Bayer-Forschungs-Institute, Wuppertal-Elberfeld, wurde von der Universität Bologna der Ehrendoktor für Medizin und Chirurgie und in Rom die Emilio Paterno-Medaille verliehen.



Verlangen Sie Liste Filt 5

Membranfilter

nach Prof. Zsigmondy, in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Filtration · Elektrofiltration

Dialyse · Elektrodialyse

Osmose · Elektroosmose



Über seinen besten Jugendfreund, den Kriegsrat

Johann Heinrich Merck

dessen Geburtstag sich 1941 zum 200. Male jährt, schrieb Goethe im Jahre 1779: „Da er der einzige Mensch ist, der ganz erkennt, was ich tue und wie ich's tue, und es doch wieder anders sieht wie ich, von andrem Standort, so gibt das schöne Gewißheit.“ Johann Heinrich Merck entstammte der alteingesessenen Darmstädter Apothekerfamilie Merck. Sein Geist und sein praktischer Weitblick, seine glänzenden Leistungen als Schriftsteller und Naturforscher bildeten die Bewunderung der Zeitgenossen. Im Enkel dieses Mannes, dem Darmstädter Apotheker Heinrich Emanuel Merck, vereinigte sich abermals wissenschaftliches Streben und praktische Tatkraft. Er begründete im Jahre 1827 die nach ihm genannte

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

und wurde damit zu einem der bedeutendsten Pioniere der deutschen chem.-pharm. Industrie.

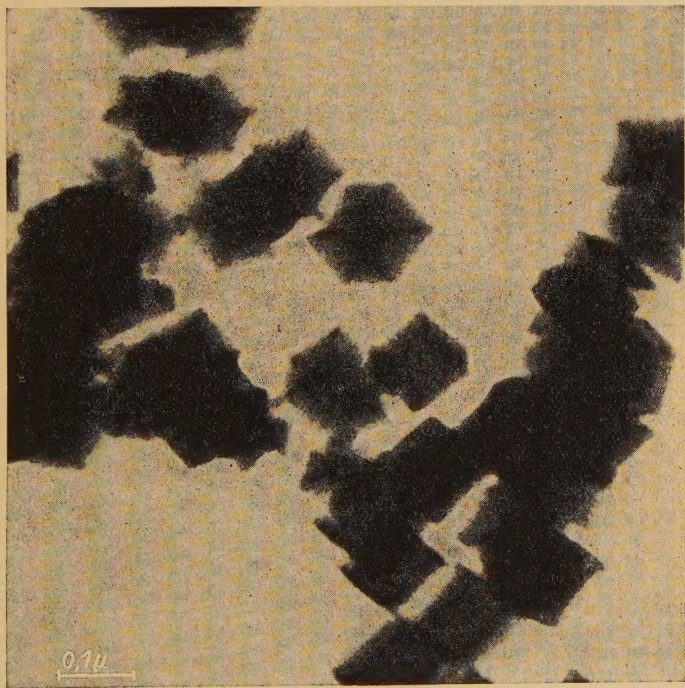
REAGENZIE

UND WISSENSCHAFTLICHE PRÄPARATE

Kahlbaum

VON HÖCHSTER CHEMISCHER REINHEIT

SCHERING A.G., ABT. LABOR-PRÄPARATE, BERLIN W 9, POTSDAMER STRASSE 20



Durchscheinende Kristalle aus Magnesiumoxyd.
Aufnahme mit dem Jochlinsen-Übermikroskop der AEG.
Vergr.: 100 000 fach.

Soeben erschienen:

Zehn Jahre Elektronenmikroskopie

Ein Selbstbericht
des AEG-Forschungs-Instituts

Herausgegeben von
Professor Dr. Carl Ramsauer, Berlin

Mit 150 Abbildungen. 127 Seiten. 1941
Steif geheftet RM 4.—

Inhaltsübersicht:

I. Elektronenoptik und Elektronenmikroskopie. — II. Apparaturen und Abbildungen. — III. Emissions-Mikroskopie. — IV. Durchstrahlungs-Mikroskopie. — V. Die Abbildungs-Übermikroskope des Forschungs-Instituts der AEG. — VI. Veröffentlichungen.

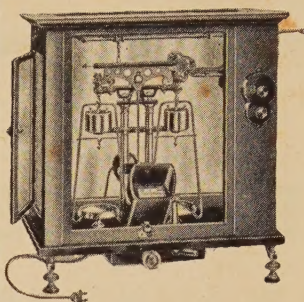
VERLAG VON
JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Zeiss'sches Pulfrich-Photometer

zu kaufen gesucht.

Angebote unter M. S. 711 an den Verlag
der Kolloid-Zeitschrift, Dresden-BI.



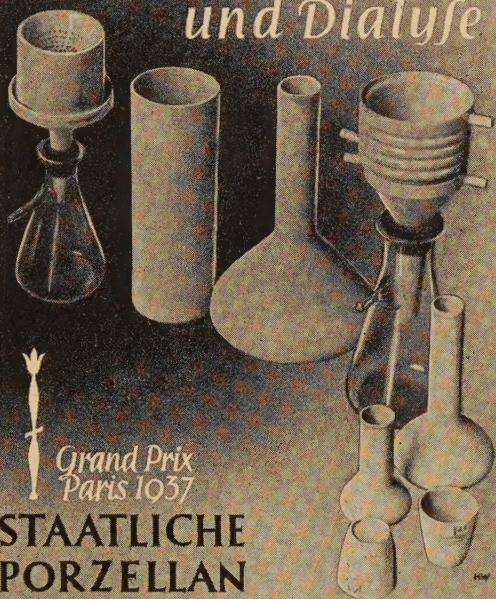
Analyt. und Präzisions- Waagen

für chem. Labo-
ratorien sowie für
technische Zwecke
aller Art.

Automatische Waagen

G. Hartner, Ebingen, Wttbg.

Geräte für Filtration und Dialyse



Grand Prix
Paris 1937

**STAATLICHE
PORZELLAN
MANUFAKTUR BERLIN**

Collodiumwolle

für alle technischen Zwecke
liefert in einwandfreier Beschaffenheit

Celluloidfabrik Speyer

Kirrmeier & Scherer

Speyer a. Rh.

PHOTOZELLEN

ORIGINAL.
PRESSLER

für alle photoelektrischen
Untersuchungen
und
Forschungsarbeiten
in der
Chemie

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

*Höchste
Betriebssicherheit
und
Empfindlichkeit.*

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U.
UNSICHTBARE SPEKTRUM



*Seid Pappe
und
Berthold Polack*

P 880

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

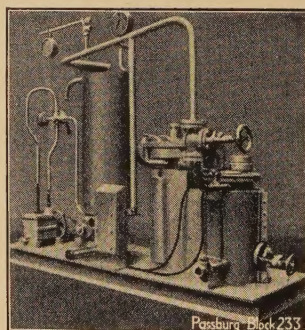
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

**Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner**

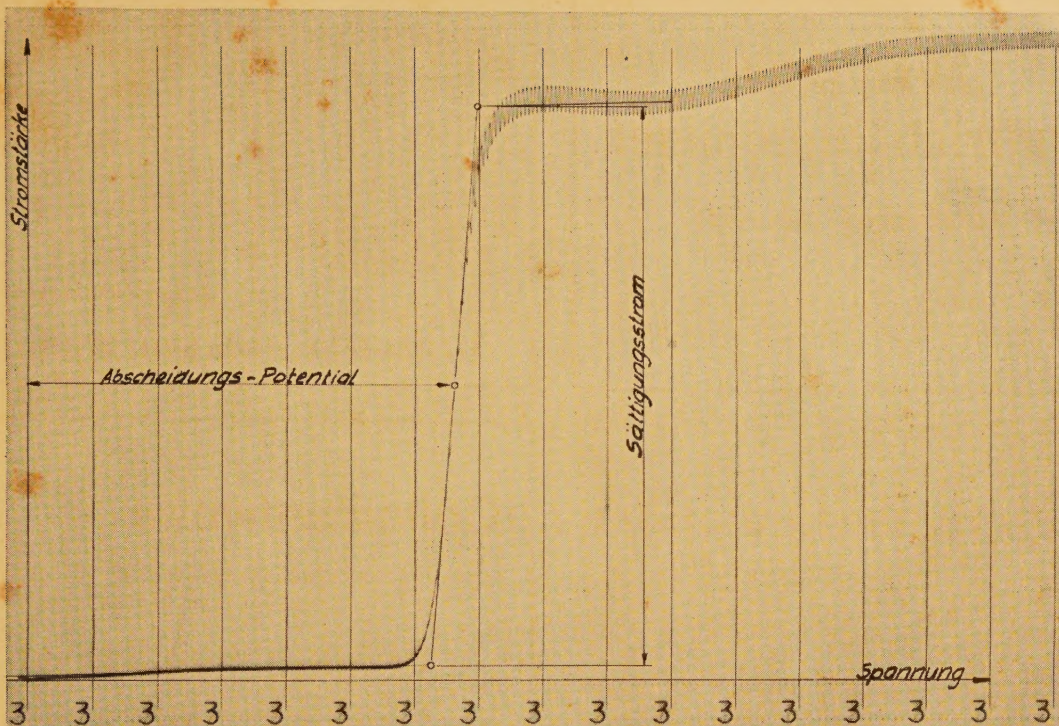
Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu
emulgieren, zu kristallisieren, einzu-
dampfen, zu trocknen, zu imprägnie-
ren, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate
sind für Industrie-Laboratorien
unentbehrlich



Possburg Block 233

Vakuum-Druck-Imprägnierapparat



Stromspannungskurve für polarographische Bestimmungen, aufgenommen mit dem **HELLIGE-GEISSLER POLAROGRAPH**
Verlangen Sie Liste 13 kol.

F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftl. Apparate, Freiburg i. Br.

KIESELGEL

das ideale Adsorptionsmittel

Unsere 5 Kieselgelsorten sind den verschiedenen Verwendungszwecken besonders angepaßt

- Kieselgel Sorte A** Als Kontaktmasse und Träger von Katalysatoren, zur Raffination von Flüssigkeiten
- Kieselgel Sorte Em** Zur Adsorption und Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen, zur Gasreinigung
- Kieselgel Sorte Ee** Zur Luft- und Gastrocknung, zur Feinreinigung von Gasen
- Kieselgallerte** Als Grundlage für Salben und Pasten
- Kieselgel feinst pulverisiert** Für sanitäre Puder und dergleichen

Für wärmeempfindliche Stoffe, Pflanzenextrakte, Organpräparate unsere bewährten

KALTLUFTTROCKENANLAGEN

nach dem Kieselgelverfahren

Spezialprospekte und Literatur sowie fachm. Beratung stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung

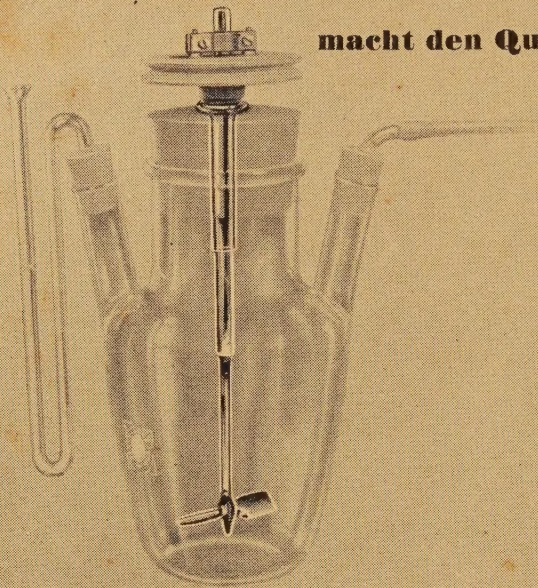
Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld 258

Telefon 50843

Grünerweg 8

Jena^{er} KPG-Rührwerk DRGM

macht den Quecksilberverschluss überflüssig

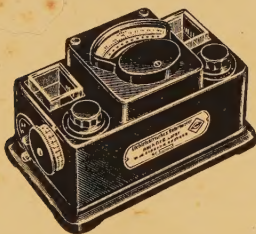


ruhiger Lauf
geringe Abnutzung
Welle und Hülse
austauschbar



Bitte Druckschrift 6405 anfordern vom
JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Abt. KaPeG

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode. Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper. Reagensglaseinsatz für Serienmessungen. Zusatzgerät für Spektrallampen. Monochromatische Filter.

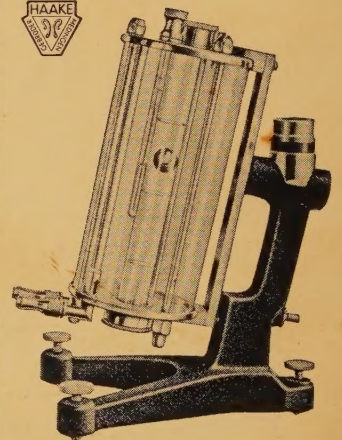
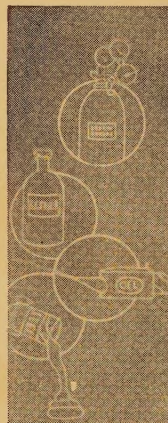
Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14-18
Fernruf: 85 08 88



HÖPPLER-

VISKOSIMETER D.R.P.

Der führende
Absolutzähigkeitsmesser

Umreicht in: MESSBEREICH: 0,01 bis über 100000 Centipoise
MESSGENAUIGKEIT: 0,1 bis 0,5 %

Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden